

Diss. chem. 20

(80

J. P. Fritsch
Diss. chem. 20/80
Ueber die Chlorirung

Dubl.

Alkohol, Aether und Aceton

und über

Synthesen mittelst halogenisirter Acetale und Ketone.

Habilitationsschrift

welche

mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät zu Marburg

zur Erlangung der *venia docendi*

am Sonnabend, den 5. August 1893

öffentlich vertheidigen wird

Dr. phil. Paul/Fritsch

aus Oels (Schlesien).

Marburg.

Univ.-Buchdruckerei von Joh. Aug. Koch.

1893.

T 124/610

Ueber die Chlorirung

von

Alkohol, Aether und Aceton

und über

Synthesen mittelst halogenirter Acetate und Ketone.

Habilitationschrift

verfaßt

im Auftrage der hohen philosophischen Fakultät zu Marburg

zur Erlangung der venia docendi

am Sonnabend den 7. August 1893

öffentlich verteidigen wird

Dr. phil. Paul Fritsch

aus Oels (Schlesien)

Marburg.

Verlagbuchdruckerei von Joh. Aug. Neuf.

1893

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

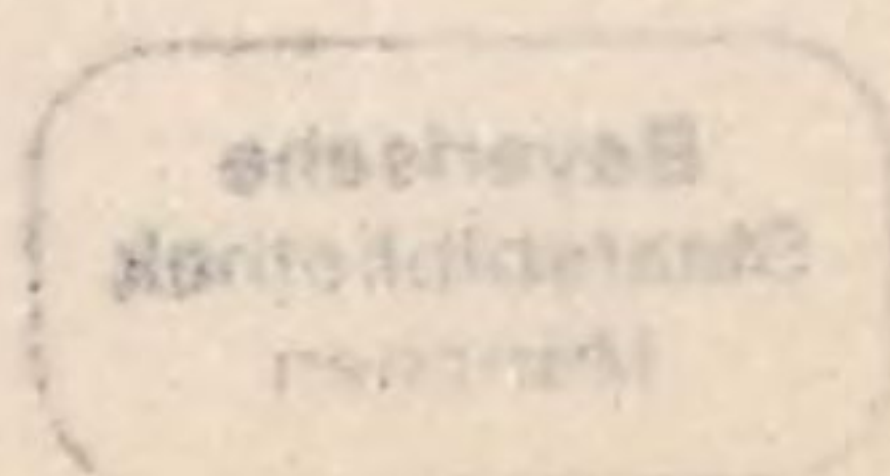
Bayerische
Staatsbibliothek
München

Seinen lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

von

Verfasser.



Ueber die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton.

Alkohol, Aether und Aceton gehören zu den wichtigsten Hilfsmaterialien der organischen Chemie sowohl im Laboratorium wie in der Technik. Die Produkte der Einwirkung von Chlor auf die genannten drei Körper, insbesondere den Alkohol, sind zuerst von Justus Liebig¹⁾ einem eingehenden Studium unterzogen worden, eine Arbeit welche insofern historisches Interesse hat, als sie unter dem Titel

„Ueber die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Aether, ölbildendes Gas und Essiggeist entstehen“

als die erste ausführliche Abhandlung von Liebig im ersten Bande seiner Annalen der Pharmacie veröffentlicht worden ist.

Als Endprodukt der Chlorirung des Alkohols glaubte Liebig das Chloralhydrat erkannt zu haben. Lieben²⁾ fand später, dass die krystallinische Substanz, welche man als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Alkohol erhält, stets Chloralalkoholat ist.

Ueber den chemischen Prozess der Alkoholchlorirung hatte man bisher keine richtige Vorstellung. Bei der grossen Wichtigkeit, welche das Chloralhydrat als geschätztes und in grossem Massstabe technisch hergestelltes Hypnotikum hat, erschien es von Interesse, die verschiedenen Stadien der Alkoholchlorirung aufzuklären. Diese Aufgabe glaube ich, wie

1) Ann. d. Pharm. 1, 182.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 908.

weiterhin näher ausgeführt werden soll, gelöst zu haben. Im Verlauf dieser Arbeit ist es auch gelungen, bequeme Darstellungsmethoden für Mono- und Dichloracetal zu finden.

Aus Monochloracetal lässt sich leicht Amidoacetal erhalten, welches insofern Interesse hat, als in jüngster Zeit von E. Fischer¹⁾, C. Pomeranz²⁾ und mir³⁾ Versuche angestellt worden sind, gewisse aromatische Derivate des Amidoacetals in Isochinolin bzw. dessen Abkömmlinge umzuwandeln.

Mit dem Studium der Einwirkung von Chlor auf Aether, welches von Liebig⁴⁾ nur flüchtig berührt worden war, hat sich Lieben⁵⁾ in eingehender Weise beschäftigt; er beschrieb die Darstellung des Dichloräthers und Reaktionen desselben; den Monochloräther zu fassen gelang ihm nicht. Nachdem ich beobachtet hatte, dass die Darstellung von Monochloracetal aus Dichloräther dadurch verbessert werden kann, dass man die Umsetzung zwischen Dichloräther und Alkohol bei Gegenwart von Marmor, als salzsäurebindendem Mittel, vor sich gehen lässt, habe ich gemeinsam mit Herrn W. Schumacher⁶⁾ die Einwirkung von Chlor auf Aether einem erneuten Studium unterzogen, geleitet von dem Wunsche, die Bedingungen der möglichst glatten Chlorirung zu Trichloräther zu ermitteln, um durch analoge Behandlung desselben mit Alkohol und Marmor eine ergiebige Darstellungsweise für Dichloracetal zu finden. Die hierbei gemachte Beobachtung, dass beim Fraktioniren des Rohproduktes der Aetherchlorirung, auch im luftverdünnten Raum, eine ungewöhnlich grosse Menge zersetzt wird, welche als schwarze,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 764.

2) Monatsh. f. Chem. 14, 116.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 421.

4) Ann. d. Pharm. 1, 220.

5) Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 180.

6) Inaugural-Dissertation von Wilhelm Schumacher: „Ueber einige Derivate des Di- und Trichloräthers“, Rostock 1892.

theerige Masse im Kolben zurückbleibt, bewog mich zu untersuchen, ob nicht Dichloracetal sich besser durch Chlorirung des Alkohols darstellen lasse, eine Aufgabe, deren Bearbeitung den Anstoss zum Studium der Vorgänge bei der Chlorirung des Alkohols zu Chloral gab.

Monochloräther haben wir, Schumacher und ich, ebenso wie Lieben, gar nicht und Di- und Trichloräther, trotz sorgfältiger Fraktionirung im luftverdünnten Raum, nicht rein darstellen können. Wohl aber ist es uns gelungen, irrigge Angaben über einige Reaktionen des Dichloräthers richtig zu stellen.

Das Studium der Chlorirung des Acetons hat die Chemiker ausserordentlich häufig beschäftigt. Liebig¹⁾ erwähnt zuerst, dass das Aceton, damals Essiggeist genannt, bei der Behandlung mit Chlor ein Oel von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch giebt.

Nach meinen Untersuchungen gelingt eine glatte Chlorirung des Acetons nur dann, wenn das bei der Reaktion entstehende Salzsäuregas möglichst rasch nach der Entstehung durch geeignete Mittel, am besten Marmor und Wasser, entfernt wird; geschieht dies nicht, so entstehen in Folge der condensirenden Wirkung der Salzsäure neben Chlorsubstitutionsprodukten auch Condensationsprodukte des Acetons, welche beide durch fraktionirte Destillation nicht von einander getrennt werden können.

1) Ann. d. Pharm. 1, 223.

Ueber die Chlorirung des Alkohols.

In seiner klassischen Arbeit

„Ueber die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Aether, ölbildendes Gas und Essiggeist entstehen“

sagt Liebig¹⁾:

„Wenn man Chlorgas durch Alkohol leitet, so scheidet sich bekanntlich nach einiger Zeit eine schwere öartige, Flüssigkeit ab, von welcher man noch mehr erhält, wenn man die darüber stehende Flüssigkeit mit Wasser vermischt.

Diese öartige Substanz vermindert sich an Quantität ausserordentlich, wenn sie wiederholt mit Wasser geschüttelt wird; dasjenige, was nun zurückbleibt und sich in Wasser nicht mehr auflösen scheint, bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen schwerer Salzäther.

Man erhält diesen Körper sogleich in der Beschaffenheit, in welcher er hier beschrieben worden ist, wenn Weingeist, Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein zusammen destillirt werden; die Menge, die erhalten wird, ist aber stets im Verhältniss der angewendeten Materialien sehr gering.

Bei der Absorption des Chlors durch den Alkohol bemerkt man, dass sie anfänglich rasch und unter Erwärmung vor sich geht, sie nimmt aber beständig ab,

1) Ann. d. Pharm. 1, 182.

nach Massgabe als die Flüssigkeit sich mit Salzsäure sättigt, welche durch die Einwirkung des Chlors gebildet wird, und ist sie damit in der That gesättigt, so hört die Absorption des Chlors völlig auf, die Flüssigkeit nimmt alsdann eine gelbe oder grasgrüne Farbe an.

Man bemerkt ferner, dass, wenn man einen reineren Alkohol nimmt, die Menge der sich abscheidenden öligen Substanz geringer ist, und zwar in dem Grade, dass, wenn absoluter Alkohol genommen und das Chlor vorher durch Chlorcalcium geleitet wird, sich durchaus keine ölige Substanz während dem Durchleiten des Chlors abscheidet.

Man sieht leicht, dass diese Abscheidung bei dem Hindurchleiten von Chlor darauf beruht, dass das mit salzsaurem Gas gesättigte Wasser des Alkohols von dem öligen Körper, der darin auflöslich ist, sich trennt.“

Bezüglich des schweren Salzäthers macht Liebig¹⁾ weiterhin noch folgende Angaben:

„Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, den man durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhält, und der zurückbleibt, oder den man erhält, wenn Alkohol kalt mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper so lange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon auflöst.

Die freie Salzsäure, welche diesem Körper anhängt, darf man ihm, ohne dass er verändert wird, durch Kali nicht entziehen. Am leichtesten befreit man ihn davon, wenn man ihn mit Wasser vermischt und über feingepulvertem Braunstein rectificirt.

Man erhält von diesem Körper die grösste Menge, wenn man den mit Chlor kalt gesättigten Alkohol mit seinem gleichen Volumen Wasser vermischt, und ohne den

1) Ann. d. Pharm. 1, 221.

niederfallenden öligen Körper abzusondern, geradezu über Braunstein rectificirt.“

Der Geschmack des schweren Salzäthers ist nach Liebig brennend, durchdringend, kampferartig. Mit Schwefelsäure kalt vermischt, entwickelt er eine Menge salzsaurer Dämpfe; beim Erwärmen damit wird er schwarz und die Schwefelsäure wird von ausgeschiedener Kohle gallertartig.

Durch Vermischen des schweren Salzäthers mit alkoholischem Kali und Eingiessen in Wasser erhielt Liebig eine neue Substanz, welche er Chlorkohlenstoff nennt und welche er für identisch erklärt mit dem aus Chloral durch Behandlung mit Alkalien entstehenden Chlorkohlenstoff.

Der Siedepunkt des schweren Salzäthers liegt nach Liebig bei 112°, doch schien ihm derselbe veränderlich zu sein. Das specifische Gewicht fand er zu 1,227 bei 18°.

In der Absicht, die Natur des schweren Salzäthers zu erforschen, untersuchte später Ad. Lieben¹⁾ die Einwirkung des Chlors auf Alkohol von Neuem; er fand, dass die mit jenem Namen belegte ölige Flüssigkeit, welche aus mit Chlor behandeltem Alkohol durch Wasserzusatz ausgeschieden wird, aus Chlorsubstitutionsprodukten des Acetals, aus Monochloracetal und besonders Dichloracetal, besteht.

Als ich meine Versuche begann, war mir die Literatur über die Chlorirung des Alkohols nicht bekannt; ich wünschte Dichloracetal in grösserer Menge zur Verfügung zu haben, und da dasselbe in früheren Jahren unter dem verstorbenen Professor Jacobsen im Rostocker Laboratorium häufig dargestellt worden war, beschloss ich nach dem mir mitgetheilten Verfahren zu arbeiten. Erst durch die Beobachtung, dass bei der Chlorirung des Alkohols nach einiger Zeit Oelabscheidung stattfindet, welche bei fortgesetztem Chloreinleiten stetig zunimmt, wurde ich veranlasst, die Vorgänge bei der Alkoholchlorirung näher zu untersuchen.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., 104, 114, und Ber. d. d. chem. Ges. 3, 907.

Diese Untersuchung führte zu einer Aufklärung über die Natur des schweren Salzäthers und über die verschiedenen Stadien der Chloralbildung; sie ergab ausserdem, wie bereits erwähnt, bequeme Darstellungsmethoden für Mono- und Dichloracetal.

Chlorirung des Alkohols.

Als Chlorirungsgefäss diente eine mehrfach tubulirte Woulff'sche Flasche von etwa 3 Liter Inhalt, durch deren Tuben mittelst Stopfen eingesetzt waren

Chlorzuleitungsrohr,

Thermometer,

Luftkühlrohr;

an letzteres war ein Glasrohr angefügt, durch welches das entweichende Salzsäuregas entweder in's Freie oder über Wasser geleitet wurde. Der Apparat wurde in ein Kühlgefäss eingestellt, welches für continuirlichen Wasserzu- und -Abfluss eingerichtet war; in denselben brachte ich jeweilig ein etwa 10 cm langes Aräometer, welches das specifische Gewicht von 0,75 bis 1 bzw. 1 bis 1,25 anzeigte. Für die einzelnen Versuche wurde meist 1 Liter Alkohol angewandt oder die erhaltenen Resultate wurden, wenn eine geringere Menge chlorirt worden war, so umgerechnet, als ob 1 Liter angewandt worden wäre. Bei einigen Chlorirungen wurde die Menge des verbrauchten Chlors in der Weise bestimmt, dass entweder der Chlorentwickler und die beiden Waschflaschen vor und nach der Operation gewogen wurden, oder dass so lange Chlor eingeleitet wurde, bis die Woulff'sche Flasche, welche den zu chlorirenden Alkohol enthielt, um ein bestimmtes Gewicht zugenommen hatte. Als Chlorentwickler benutzte ich meist einen Rundkolben von reichlich 8 Liter Inhalt, welcher mit 1500 gr gepulverten Braunsteins und 6 — 7 Liter roher Salzsäure beschickt wurde; diese Mischung lieferte annähernd 900 gr Chlor.

Im direkten Sonnenlicht findet bis zur Bildung von Dichloracetal bzw. Trichloräther stets glatte Chlorirung statt, im zerstreuten Tageslicht nur dann, wenn das Chlorirungsgefäss nicht unter 20 bis 25° abgekühlt wird.

Nach Liebig soll, wenn absoluter Alkohol mit trockenem Chlorgas behandelt wird, eine Oelabscheidung nicht stattfinden. Ich habe beobachtet, dass die Oelabscheidung stets stattfindet, vorausgesetzt, dass genügend lange Chlor eingeleitet wird; sie tritt um so eher ein, je verdünnter der Alkohol ist; bei 94%igem Alkohol beginnt sie dann, wenn das Aräometer bei 25° etwa das specifische Gewicht 1,11 anzeigt.

Die Versuche, welche ich nachher anführen werde, sind nicht in der Reihenfolge angestellt worden, in welcher sie dort aufgezählt werden. Bei dem zuerst angestellten Versuch VII leitete ich so lange Chlor ein, bis das Volumen der Oelabscheidung annähernd die Hälfte der Gesamtflüssigkeit betrug. Ich trennte die beiden Schichten im Scheidetrichter und untersuchte zunächst das specifische Gewicht der unteren Schicht; das verhältnissmässig hohe specifische Gewicht der letzteren war mir sehr auffallend, und da ich kurz vorher die Eigenschaften von Di- und Trichloräther kennen gelernt hatte, so war es mir alsbald unzweifelhaft, dass jenes Oel ausser den chlorirten Acetalen auch die chlorreicheren chlorirten Aether enthalten musste, und dass durch Behandlung mit Alkohol und einem salzsäurebindenden Mittel die letzteren ebenfalls in chlorirte Acetale umgewandelt werden würden.

Ich beobachtete schliesslich, dass, wenn die Oelabscheidung ihr Maximum erreicht hat, eine weitere Einwirkung von Chlor bei Temperaturen unter 25° kaum noch stattfindet und dass dann der weitaus grösste Theil des angewandten Alkohols in Trichloräther bzw. Dichloracetal umgewandelt ist. Unterstützt man nun die Einwirkung des Chlors durch gelindes Erwärmen in der Weise, dass die durch

überschüssiges Chlor bewirkte Gelbgrünfärbung eben verschwindet, so beobachtet man, dass bei 42—45° plötzlich eine klare Lösung entsteht. Der Chlorstrom wurde nunmehr sofort abgestellt und die chlorirte Flüssigkeit auf chlorirte Acetale verarbeitet; der zu 38,98% gefundene Chlorgehalt beweist, dass die Chlorirung bereits über das Stadium von Trichloräther bzw. Dichloracetal hinausgegangen war, da Dichloracetal nur 37,97% Cl verlangt.

Nachdem ich so ein ergiebiges Darstellungsverfahren für Dichloracetal gefunden hatte, indem, wie Versuch XII ergiebt, aus 1 Liter absolutem Alkohol etwa 1 Kilo Dichloracetal erhalten wurde, suchte ich die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die Chlorirung des Alkohols auch zur Darstellung von Monochloracetal zu benutzen wäre; hierauf beziehen sich die Versuche I bis III; der letztere dürfte als der geeignetste zur Darstellung von Monochloracetal anzusehen sein, da sich in Folge der bedeutenden Siedepunktsdifferenz Monochloracetal von Dichloracetal leicht durch fraktionierte Destillation trennen lässt.

Versuch I.

In 1 Liter Alkohol (99%) wurde bis zum spec. Gewicht 0,94 bei 25° Chlor (etwa 220 gr) eingeleitet. Zum Chlorirungsprodukt wurden Marmorstücke gegeben; nach etwa 24 stündigem Stehen wurde Schlemmkreide zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte; dann liess ich unter fortwährendem Umrühren oder Schütteln aus einem Trichter Wasser zutropfen und destillirte schliesslich das Gemisch mit Wasserdampf, bis keine Oeltropfen mehr übergingen; aus dem Destillat wurde das Chloracetal durch Wasserzusatz abgeschieden. Die Oelschicht wurde von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und letztere mit Kochsalz gesättigt; dadurch wurde noch eine kleine Quantität Oel abgeschieden, welches mit dem ersteren vereinigt fraktionirt wurde.

Erhalten 90 gr vom Siedepunkt 153—160° und dem spec. Gew. 1,0156 bei 20°.

0,1904 gr Substanz gaben 0,1859 gr AgCl = 24,15% Cl.

Die Rechnung

$$0,2328 x + 0,3797 (100 - x) = 24,15$$

ergibt 94% Monochloracetal

6% Dichloracetal.

Versuch II.

In 1 Liter Alkohol (99%) wurde bis zum spec. Gew. 1,00 bei 25° Chlor (etwa 350 gr) eingeleitet. Die Weiterbearbeitung war dieselbe wie bei I.

Erhalten 116 gr vom Siedepunkt 153—175° und dem spec. Gew. 1,0266 bei 20°.

0,2059 gr Substanz gaben 0,2056 gr AgCl = 24,7% Cl.

Die Rechnung ergibt

90,3% Monochloracetal

9,7% Dichloracetal.

Versuch III.

In 1 Liter Alkohol (99%) wurde bis zum spec. Gew. 1,028 bei 25° Chlor (etwa 450 gr) eingeleitet. Die chlorirte Flüssigkeit wurde mit 1/2 Liter Alkohol vermischt und einige Stunden lang am Rückflusskühler auf etwa 70° erhitzt. Die Weiterbearbeitung war dieselbe wie bei I.

Erhalten 235 gr vom Siedepunkt 153—180° und dem spec. Gew. 1,0304 bei 20°.

0,2234 gr Substanz gaben 0,2269 gr AgCl = 25,13% Cl.

Die Rechnung ergibt

87,4% Monochloracetal

12,6% Dichloracetal.

1 Liter oder 800 gr Alkohol geben also annähernd 200 gr Monochloracetal.

Versuch IV.

In 1 Liter Alkohol (99 %) wurde bis zum spec. Gew. 1,045 bei 25 ° Chlor (etwa 500 gr) eingeleitet; das Volumen der chlorirten Flüssigkeit betrug 1240 ccm. Hiervon liess ich 250 ccm in verdünnte Sodalösung eintropfen; die Ausbeute betrug nur etwa 20 ccm chlorirten Acetals. 500 ccm wurden nun mit etwa 250 ccm Alkohol vermischt, gelinde erhitzt und dann in verdünnte Sodalösung unter heftigem Schütteln eintropfen gelassen. Erhalten 85 gr. Demnach liefern 1240 ccm chlorirtes Produkt 210 gr vom Siedepunkt 153—180 ° und dem spec. Gew. 1,032 bei 20 °.

0,1998 gr Substanz gaben 0,242 gr AgCl = 29,97 % Cl.

Die Rechnung ergibt

55,2 % Monochloracetal

44,8 % Dichloracetal.

Versuch V.

In 1 Liter Alkohol (94 %) wurde das aus 1 Kilo Braunstein entwickelte Chlor (etwa 600 gr) eingeleitet und dann mit 1 Liter Alkohol vermischt; die Salzsäure wurde durch Marmorstücke entfernt. Nachdem nach etwa 24 stündigem Stehen die Kohlensäureentwicklung nahezu aufgehört hatte, liess ich langsam Wasser zutropfen, fällte das Oel schliesslich mit Wasser vollständig aus und fraktionirte dasselbe, nachdem es noch mit Alkali gewaschen worden war.

Erhalten 250 gr vom Siedepunkt 153—184 ° und dem spec. Gew. 1,087 bei 20 °.

0,266 gr Substanz gaben 0,3398 gr AgCl = 31,53 % Cl.

Die Rechnung ergibt

43,8 % Monochloracetal

56,2 % Dichloracetal.

Versuch VI.

In 1 Liter Alkohol (94 %) wurde das aus 1 1/2 Kilo Braunstein entwickelte Chlor (etwa 900 gr) eingeleitet. Als

der Chlorstrom abgestellt wurde, hatte soeben die Abscheidung von Oeltröpfchen begonnen; das specifische Gewicht der chlorirten Flüssigkeit betrug nun 1,126 bei 25°. Nach etwa 36 stündigem Stehen hatte die Oelabscheidung noch zugenommen; die Schichten wurden nun im Scheidetrichter getrennt und gaben

1140 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,11 bei 20°.

120 „ untere „ „ „ „ „ 1,225 „ 20°.

Sie wurden zusammen mit 1 Liter Alkohol gemischt; die weitere Behandlung war dieselbe wie bei V.

Erhalten 370 gr vom Siedepunkt 153—187° und dem spec. Gew. 1,126 bei 20°.

0,3558 gr Substanz gaben 0,503 gr AgCl = 33,97 % Cl.

Die Rechnung ergibt

20,4 % Monochloracetal

79,6 % Dichloracetal.

Versuch VII.

In 1 Liter Alkohol (94 %) wurde das aus etwa 2 Kilo Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet. Erhalten:

664 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,11 bei 20°.

580 „ untere „ „ „ „ „ 1,265 „ 20°.

Versuch VIII.

In 1 Liter Alkohol (94 %) wurde das aus etwa 3 Kilo Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet. Erhalten:

375 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,16 bei 20°.

843 „ untere „ „ „ „ „ 1,28 „ 20°.

Diese 843 ccm oder 1080 gr wurden mit Hülfe eines Zweikugelaufsatzes fraktionirt. Beim Anwärmen trat äusserst lebhaft Salzsäureentwicklung ein, welche, sobald das Thermometer auf über 100° gestiegen war, nahezu aufhörte. Die

Flüssigkeit im Destillationskolben nahm beim Erhitzen dunkle Färbung an; die Destillate waren vollkommen farblos. Unter 100° destillierten nur etwa 30 gr. Es wurden folgende Fraktionen gewonnen:

bis 140° 155 gr von d. spec. Gew. 1,236 bei 20° .										
140	„	150°	81	„	„	„	„	„	1,246	„
150	„	158°	188	„	„	„	„	„	1,254	„
158	„	162°	191	„	„	„	„	„	1,27	„
162	„	167°	207	„	„	„	„	„	1,288	„
167	„	175°	176	„	„	„	„	„	1,284	„
			998 gr							
Rückstand			33	„						

1031 gr; angewandt 1080 gr.

0,1864 gr der Fraktion $150-158^{\circ}$ gaben

0,3970 gr $\text{AgCl} = 52,68\%$ Cl;

0,2448 gr der Fraktion $162-167^{\circ}$ gaben

0,5524 gr $\text{AgCl} = 55,8\%$ Cl.

Die Destillate bis 140° , $140-162^{\circ}$, $162-175^{\circ}$ wurden nun, jedes für sich, mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol (94%) vermischt, wobei Erwärmung auf $40-45^{\circ}$ eintrat, und in der üblichen Weise zur Entfernung der Salzsäure mit Marmor behandelt; wenn in der Kälte keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand, wurde im Wasserbade gelinde (auf etwa 40°) erhitzt und, wenn auch nun die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, durch Wasserzusatz das Oel abgeschieden; dasselbe wurde mit Alkali im Scheidetrichter geschüttelt und dann fraktioniert.

1) Die Fraktion bis 140° gab 66 gr

vom Siedepunkt $153-175^{\circ}$ mit $31,15\%$ Cl;

2) die Fraktion $140-162^{\circ}$ gab 372 gr

vom Siedepunkt $153-190^{\circ}$ mit $35,57\%$ Cl;

3) die Fraktion $162-175^{\circ}$ gab 352 gr

vom Siedepunkt $170-190^{\circ}$ mit $37,48\%$ Cl.

Analyseenergebniss.

1)	0,2048 gr	gaben	0,2578 gr	AgCl = 31,15 % Cl.	Mittel:
2)	0,1727 „	„	0,2503 „	„ = 35,86 „	} 35,57 %.
	0,2090 „	„	0,2980 „	„ = 35,28 „	
3)	0,2606 „	„	0,3945 „	„ = 37,45 „	} 37,48 %.
	0,1825 „	„	0,2768 „	„ = 37,52 „	

Versuch IX.

In 1 Liter Alkohol (94 %) wurde das aus etwa 4½ Kilo Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet. Erhalten:

312 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,2 bei 20°.

956 „ untere „ „ „ „ 1,31 „ „

Es wurde nun bei einer Temperatur von 20—25° noch das aus 1½ Kilo Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet. Die Absorption des Chlors war keine glatte mehr; die Chlorirungsflüssigkeit blieb jetzt von Anfang bis zu Ende gelbgrün gefärbt. Erhalten:

265 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,256 bei 20°.

1000 „ untere „ „ „ „ 1,36 „ „

Die untere ölige Schicht wurde mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol gemischt und zur Entfernung der Salzsäure mit Marmor behandelt. Das durch Wasser abgeschiedene und mit Alkali gewaschene Oel gab beim Fraktioniren 900 gr vom Siedepunkt 156—190° und dem spec. Gew. 1,1475 bei 20°.

0,2940 gr	gaben	0,4410 gr	AgCl = 37,11 % Cl	} Mittel:
0,2431 „	„	0,3669 „	„ = 37,34 „	

37,22 %.

Die Rechnung ergibt

5 % Monochloracetal,

95 % Dichloracetal.

Versuch X.

In 1 Liter Alkohol (80 %) wurde Chlor eingeleitet. Erhalten:

739 ccm obere Schicht,

x „ untere „

Nach weiterem eintägigen Chloriren wurden erhalten:

683 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,178 bei 20°.

805 „ untere „ „ „ „ „ 1,24 „ „

Die obere Schicht, mit dem gleichen Volumen Alkohol und Marmor behandelt, ergab 53 gr vom Siedepunkt 155—190° und dem spec. Gew. 1,14 bei 20°.

Die untere Schicht, ebenso behandelt, ergab 545 gr vom Siedepunkt 155—190° und dem spec. Gew. 1,14 bei 20°.

Die obere Schicht, welche ausser dem mit Salzsäuregas gesättigten Wasser vermuthlich noch reichliche Mengen Dichloraldehyd enthielt, würde jedenfalls eine grössere Menge chlorirten Acetals ergeben haben, wenn sie zunächst mit dem mehrfachen Volumen Alkohol gemischt, dann mit Salzsäuregas gesättigt und nun erst mit Marmor behandelt worden wäre.

Versuch XI.

In 1 Liter Alkohol (99⁰/₀) wurde Chlor eingeleitet. Erhalten:

596 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,1028 bei 20°.

658 „ untere „ „ „ „ „ 1,254 „ „

Die obere Schicht, mit dem gleichen Volumen Alkohol (99⁰/₀) gemischt und mit Marmor behandelt, ergab 85 gr vom Siedepunkt 155—190°.

Die untere Schicht, ebenso behandelt, ergab 631 gr vom Siedepunkt 155—190° und dem spec. Gew. 1,1288 bei 20°.

0,7674 gr gaben 1,119 gr AgCl = 36,08⁰/₀ Cl.

Die Rechnung ergiebt

12,9⁰/₀ Monochloracetal,

87,1⁰/₀ Dichloracetal.

Versuch XII.

In 1 Liter Alkohol (99⁰/₀) wurde das aus etwa 4¹/₂ Kilo Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet. Erhalten:

197 ccm obere Schicht von d. spec. Gew. 1,228 bei 20°.

1060 „ untere „ „ „ „ „ 1,316 „ „

Diese 1060 ccm oder 1395 gr wurden fraktionirt und gaben:

				spec. Gew.	Cl-Gehalt
1)	bis 100°	74 gr		1,321	46,72
2)	100 „ 140°	328 „		1,295	52,51
3)	140 „ 150°	237 „		1,274	53,11
4)	150 „ 162°	214 „		1,267	54,37
5)	162 „ 167°	232 „		1,318	55,51
6)	167 „ 175°	200 „		1,325	55,58
		1285 gr			
	Rückstand	42 „			
		1327 gr,	angewandt	1395 gr.	

Analysenergebniss zu obigen Fraktionen:

- 1) 0,1687 gr gaben 0,3202 gr AgCl = 46,72 % Cl.
- 2) 0,2527 „ „ 0,5364 „ „ = 52,51 „ „
- 3) 0,3154 „ „ 0,677 „ „ = 53,11 „ „
- 4) 0,1207 „ „ 0,2653 „ „ = 54,37 „ „
- 5) 0,2632 „ „ 0,5905 „ „ = 55,51 „ „
- 6) 0,27 „ „ 0,6066 „ „ = 55,58 „ „

Die Destillate wurden nun nach dem Vermischen mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol (99 %) nach dem bei Versuch VIII angegebenen Verfahren auf chlorirte Acetale verarbeitet, wobei die Fraktionen bis 100° und 100—140°, sowie 162—167° und 167—175° vereinigt wurden.

Fraktion	Acetal	spec. Gew.	Cl-Gehalt	Mono- Di-	
				Chloracetal	
1) bis 140°	253 gr	1,1224	35,84 %	14,5 %	85,5 %
2) 140 „ 150°	190 „	1,12	34,74 „	22,0 „	78,0 „
3) 150 „ 162°	197 „	1,143	36,63 „	9,0 „	91,0 „
4) 162 „ 175°	380 „	1,15	37,7 „	1,8 „	98,2 „
	1020 gr.				

Analysenergebniss:

- 1) 0,3534 gr gaben 0,5120 gr AgCl = 35,84 % Cl.
- 2) 0,2014 „ „ 0,2828 „ „ = 34,74 „ „

3) 0,2572 gr gaben 0,3808 gr AgCl = 36,63 % Cl.

4) 0,2284 „ „ 0,3480 „ „ = 37,7 „ „

Rechnet man den Chlorgehalt dieser 4 Portionen auf die Gesamtmenge um, so erhält man

1020 gr mit 37,04 % Cl.

Die Rechnung ergibt dann

6,3 % Monochloracetal,

93,7 % Dichloracetal.

Die obere Schicht (197 ccm) gab, mit etwa 500 ccm Alkohol und Marmor behandelt, nur 2—3 ccm Oel.

Versuch XIII.

1 Liter Alkohol (99 %) wurde chlorirt, bis bei 25° anscheinend kein Chlor mehr aufgenommen wurde; nun wurde das Chlorirungsgefäß vorsichtig im Wasserbade erwärmt, zunächst auf 30°; als nach einiger Zeit auch hier die Absorption nachliess, wurde unter fortwährendem Chloreinleiten allmählig mehr erwärmt, so dass die durch nicht absorbiertes Chlor bewirkte Gelbgrünfärbung eben verschwand; das Volumen der oberen Schicht verringerte sich währenddem und bei 42—45° entstand plötzlich eine klare Lösung; die obere Schicht war verschwunden. Der Chlorstrom wurde nun abgestellt. Erhalten:

1160 ccm vom spec. Gew. 1,36 bei 20°.

145 ccm dieses chlorirten Produktes wurden in dem doppelten Volumen Alkohol (99 %) gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt, um die voraussichtlich entstandenen chlorirten Aldehydalkoholate in die entsprechenden chlorirten Acetale zu verwandeln, und schliesslich in verdünnte Sodalösung unter fortwährendem Umrühren eintropfen gelassen. Erhalten:

72 gr vom Siedepunkt 170—198° und dem spec. Gew.

1,152 bei 20°.

1160 ccm würden demnach 576 gr chlorirtes Acetal ergeben haben.

0,1907 gr gaben 0,3005 gr AgCl = 38,98 % Cl.

Die Rechnung

$$0,3797 x + 0,4808 (100 - x) = 38,98$$

ergibt ein Gemisch von

90 % Dichloracetal,

10 % Trichloracetal.

50 ccm des chlorirten Produktes wurden in alkoholische Natronlauge eingegossen und mit Wasserdampf destillirt; erhalten wurden 7 ccm Oel.

Nun wurden weitere 50 ccm zunächst einige Stunden auf 80° erhitzt, dann in alkoholische Natronlauge eingegossen und mit Wasserdampf destillirt; die Ausbeute betrug jetzt nur noch 1 1/2 ccm Oel.

Zusammenfassung.

1) Darstellung von Mono- und Dichloracetal.

Bisher ist das Monochloracetal aus Dichloraether dargestellt worden. Da der Alkohol bedeutend wohlfeiler ist und sich auch bequemer chloriren lässt, als der leicht flüchtige Aether, dürfte die als Versuch III beschriebene Methode als die einfachste zur Darstellung von Monochloracetal anzusehen sein. Wollte man aus dem Rohprodukt der Chlorirung das Monochloracetal direkt durch Wasser abzuscheiden versuchen, so würde die Ausbeute eine geringere sein, weil es ja bekannt ist, dass Acetale durch Einwirkung von Salzsäure leicht zersetzt werden; in diesem Falle würde zunächst Chloraldehydalkoholat entstehen, welches in die wässrige Lösung übergehen würde. Deshalb muss erst die Salzsäure durch Soda oder Marmor neutralisirt werden. Ein Liter Alkohol (94 0/0) giebt etwa 200 gr Monochloracetal.

Bezüglich der Ausbeute bei der Darstellung von Dichloracetal existirt in der Literatur nur die Angabe von P a t e r n o¹⁾,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 150, 255.

welcher durch Chlorirung von 5 Kilo 80grädigen Alkohols nahezu 1 Kilo Dichloracetal erhielt. Wie die Versuche IX und XII erweisen, gewinnt man aus

1 Liter 94 %igem Alkohol etwa 850 gr Dichloracetal,

1 „ 99 „ „ „ 950 „ „

Wenn es sich um Darstellung von Dichloracetal handelt, wird man natürlich von der im Versuch XII beschriebenen Fraktionirung des erhaltenen öligen Produktes Abstand nehmen. Es ist zu empfehlen das Oel mit etwa dem doppelten Volumen hochprocentigen Alkohols zu mischen, am Rückflusskühler einige Stunden auf etwa 60° zu erwärmen, wobei ein Theil der Salzsäure entweicht, und die dann noch vorhandene Salzsäure durch Marmorstückchen zu entfernen; das durch Wasser abgeschiedene Oel wird durch fraktionirte Destillation gereinigt, wobei Dichloracetal zwischen 178 – 185° destillirt.

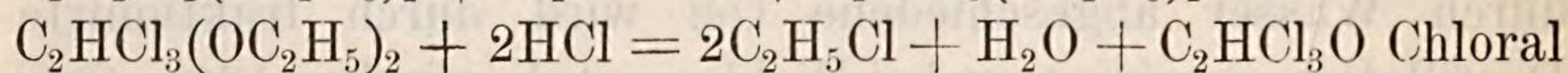
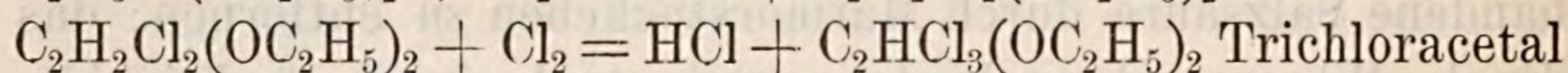
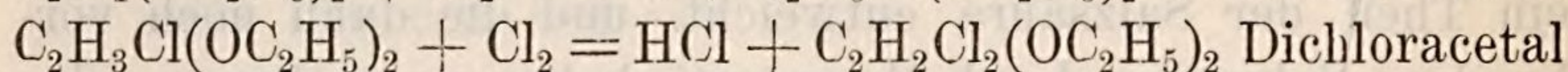
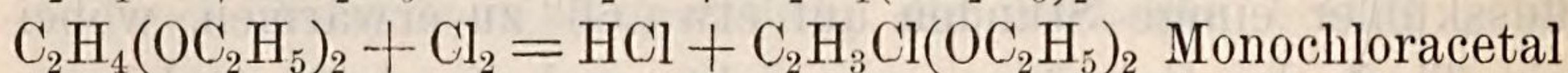
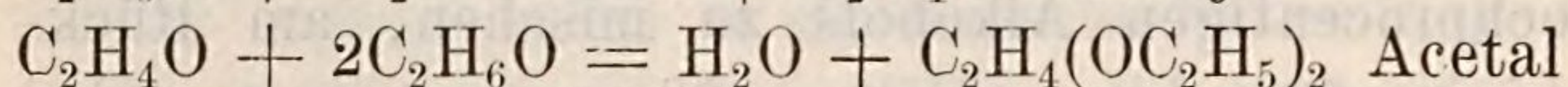
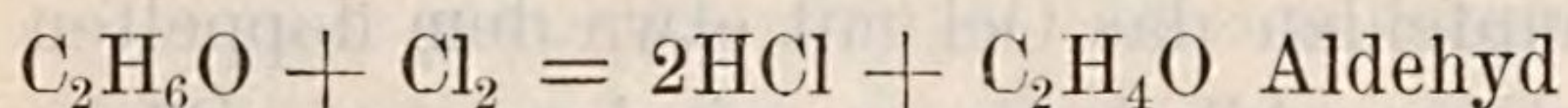
Versucht man aus jenem Gemisch, welches Dichloracetal, Alkohol und Chlorcalcium enthält, zunächst den überschüssigen Alkohol durch fraktionirte Destillation wiederzugewinnen, so macht man die unangenehme Erfahrung, dass die Ausbeute an Dichloracetal bedeutend schlechter ist, als ich vorher angegeben habe; ich erhielt dann aus 1 Liter absoluten Alkohols nur etwa 500 gr Dichloracetal und vermute, dass das Chlorcalcium beim anhaltenden Kochen alkoholentziehend gewirkt und demnach aus Dichloracetal Alkohol abgespalten hat.

Da Mono- und Dichloracetal durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure nach der von K. Natterer¹⁾ angegebenen Methode leicht in die zugehörigen Aldehyde verwandelt werden können, so sind wir nunmehr im Stande durch Chlorirung des Alkohols, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen, Mono-, Di- und Trichloraldehyd darstellen zu können.

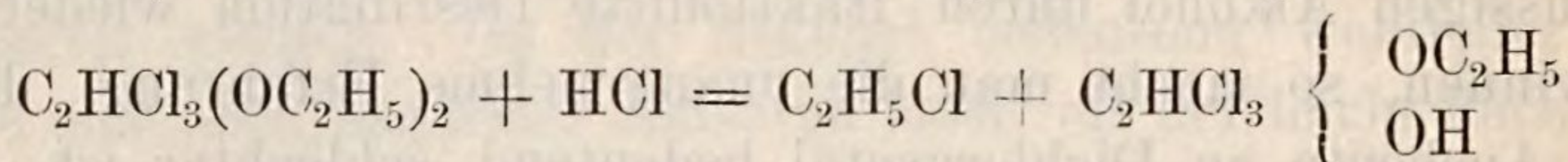
1) Monatshefte f. Chem. 3, 447.

2) Ueber die Zusammensetzung des schweren Salzäthers und die Theorie der Chloralbildung.

Lieben¹⁾ fand, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol Mono- und Dichloracetal; er vermuthete, dass das Chloral aus der Zersetzung des Trichloracetals durch Einwirkung von Salzsäure entstehe und stellte für die Umwandlung des Alkohols zu Chloral folgende Gleichungen auf:

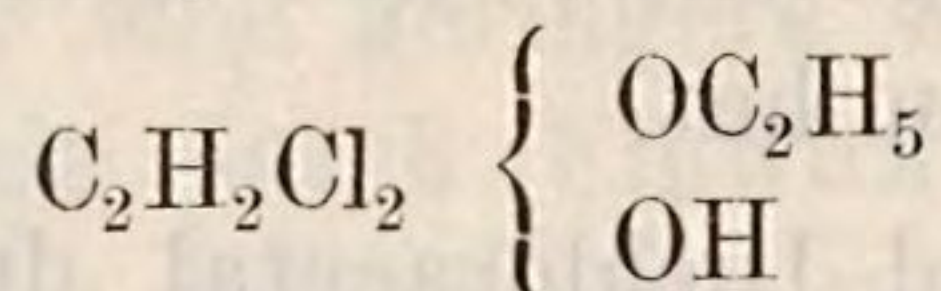


Etwa 12 Jahre später änderte Lieben²⁾ auf Grund des Umstandes, dass er gleich Personne³⁾ als Endproduct der Alkoholchlorirung nicht Chloral sondern Chloralalkoholat erkannte, die letzte seiner Gleichungen in folgendem Sinne



und fügte hinzu:

„Auch ist es sehr wohl möglich, dass schon das Dichloracetal durch nascirenden Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise zerlegt wird, indem



entsteht, und dieser Körper weiter durch Chlor in Chloralalkoholat verwandelt wird.“

Bevor ich nun die aus meinen Versuchen sich ergebenden Schlüsse für die Chloralbildung zu deuten suche, möchte

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 104, 114.

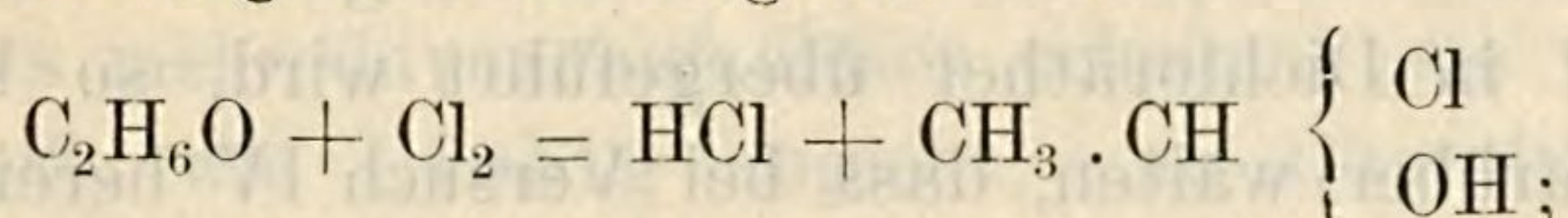
2) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 907.

3) Compt. rend. 69, 1363.

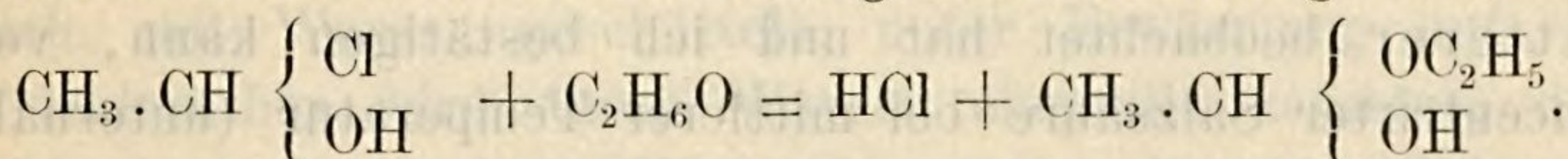
ich noch hervorheben, dass es mir niemals gelungen ist unter den Producten der Alkoholchlorirung Acetal aufzufinden.

Bei dem Versuch I musste dasselbe, wofern es überhaupt entstanden war, in der durch Kochsalz abgeschiedenen Oelschicht enthalten sein; trotz sorgfältigen Fraktionirens konnte ich es nicht isoliren. Daher nehme ich an, dass es leichter chlorirbar ist, als der Alkohol selbst und sofort in chlorirtes Acetal umgewandelt wird. Hierfür spricht auch der Umstand, dass, wie Versuch IV ergiebt, bereits in erheblicher Menge Dichloracetal bezw. Trichloräther entstanden war, während der Berechnung nach noch mehr als die Hälfte des Alkohols unangegriffen vorhanden sein musste.

Nach meinem Dafürhalten kann die erste Phase der Alkoholchlorirung nur die folgende sein

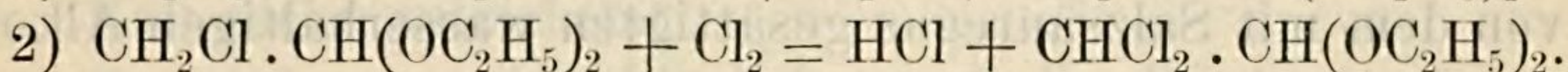
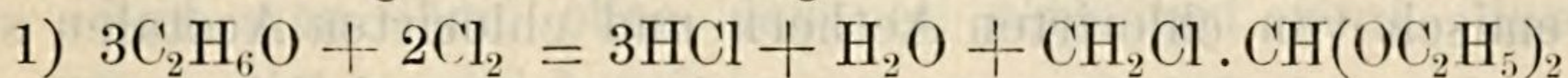


dieser Monochloralkohol oder salzsaure Aldehyd¹⁾ wird sich mit Alkohol sofort im Sinne folgender Gleichung umsetzen:



Ob nun das Aldehydalkoholat sich mit überschüssigem Alkohol unter dem Einfluss des Salzsäuregases zu Acetal verbindet oder ob es zunächst durch Chlor in Monochloraldehydalkoholat und letzteres in Monochloracetal umgewandelt wird, muss dahingestellt bleiben und hat wohl auch nur untergeordnete Bedeutung.

Das erste fassbare Product der Alkoholchlorirung ist, wie die Versuche I und II ergeben, Monochloracetal, welches bereits eine geringe Menge Dichloracetal enthält. Bis hierher wird man die Einwirkung des Chlors auf Alkohol am besten durch folgende Gleichungen ausdrücken:



1) Hanriot, Ann. d. chim. et d. phys. (5) 25, 220.

Wie Versuch IV ergiebt, ist da die Alkoholchlorirung in ein neues Stadium getreten. Während bei den Versuchen I und II die Ausbeute an Chloracetal nicht erhöht werden konnte, wenn dem chlorirten Product noch Alkohol zugesetzt wurde, bevor die Salzsäure durch Behandlung mit Marmor oder durch Eingiessen in Sodalösung entfernt wurde, tritt hier bereits ein bedeutender Unterschied ein, je nachdem das Chlorirungsprodukt direct in Soda gegossen oder vorher mit Alkohol behandelt wird; im ersteren Fall beträgt die Ausbeute nur etwa die Hälfte im Vergleich zu der im letzteren. Daraus folgt, dass die chlorirten Acetale während der Chlorirung bereits eine Veränderung erfahren haben. Erinnert man sich nun der Beobachtung von K. Natterer¹⁾, dass Monochloracetal bei der Behandlung mit Salzsäuregas zum Theil in Dichloräther übergeführt wird, so kann kein Zweifel darüber walten, dass bei Versuch IV bereits ein erheblicher Theil der chlorirten Acetale in die zugehörigen chlorirten Aether verwandelt ist, welche letzteren, wie Natterer beobachtet hat und ich bestätigen kann, von concentrirter Salzsäure bei mittlerer Temperatur (unterhalb etwa 30 °) nicht angegriffen werden.

Während also die chlorirten Aether beim Zusammenmischen mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol und die chlorirten Aldehyde durch Einwirkung von überschüssigem Alkohol und Salzsäuregas in die zugehörigen chlorirten Acetale umgewandelt werden, tritt hier der umgekehrte Fall ein, dass die chlorirten Acetale in dem Maasse, als der Alkohol der Chlorirung unterliegt und das bei der Reaktion entstehende Wasser zunimmt, zum Theil in die entsprechenden chlorirten Aether umgewandelt werden. Es tritt schliesslich, wie aus Versuch VI zu ersehen ist, ein Punkt ein, wo dieses Gemisch von chlorirten Aethern und chlorirten Acetalen sich von dem mit Salzsäuregas gesättigten wasserhaltigen Alkohol

1) Monatshefte f. Chemie 5, 491.

trennt und als Oel an den Boden des Gefässes sinkt; das ist der Punkt, von welchem Liebig sagt:

„Man sieht leicht, dass diese Abscheidung bei dem Hindurchleiten von Chlor darauf beruht, dass das mit salzsaurem Gas gesättigte Wasser des Alkohols von dem öligen Körper, der darin auflöslich ist, sich trennt.“

In diesem Stadium etwa scheinen Liebig, Lieben und Paterno meist die Chlorirung des Alkohols unterbrochen zu haben; durch Wasserzusatz wurde dann das Oel gefällt.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, bezeichnet Liebig mit dem Namen schwerer Salzäther diejenige Flüssigkeit, welche zurückbleibt, wenn die durch Wasser gefällte ölartige Substanz so lange mit Wasser gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon auflösen scheint; „sie vermindert sich dabei“, wie Liebig angiebt, „an Quantität ausserordentlich.“ Nun ist ja bekannt, dass die chlorirten Aether durch Wasser leicht ersetzt werden: der Dichloräther löst sich, mit Wasser geschüttelt, unter Erwärmung auf; der Trichloräther wird durch Wasser ebenfalls zersetzt, doch bedarf es zur vollständigen Zersetzung längerer Zeit. Es ist also klar, dass jenes durch Wasser abgeschiedene Oel durch das wiederholte Waschen mit Wasser eine Veränderung erfahren muss; zunächst wird der vorhandene Dichloräther so gut wie vollständig und schliesslich auch ein grösserer oder geringerer Theil des Trichloräthers gewaschen werden. Der zurückbleibende Theil, Mono- und Dichloracetal mit wechselnden Mengen Trichloräther, ist dann der schwere Salzäther. Mit dieser Auffassung steht auch die Angabe von Liebig im Einklang:

„Die freie Salzsäure, welche diesem Körper anhängt, darf man ihm, ohne dass er verändert wird, durch Kali nicht entziehen.“

So wird es auch erklärlich, weshalb die Ausbeute an Dichloracetal bisher eine verhältnissmässig geringe war;

ein beträchtlicher Theil des Oeles — die chlorirten Aether — sind durch Waschen mit Wasser und Alkali verloren gegangen, so dass Paterno durch Chlorirung von 5 Kilo 80 grädigen Alkohols nur etwa 1 Kilo Dichloracetal erhielt.

Die Versuche VII bis XII, bei welchen Alkohol von 80, 94 und 99 % verarbeitet wurde, ergeben die Thatsache, dass mit fortgesetzten Chloreinleiten das Volumen der abgeschiedenen Oelschicht stetig zunimmt; je stärker der Alkohol, um so grösser ist die Menge der unteren öligen Schicht im Vergleich mit der oberen wässerigen. Es tritt schliesslich ein Punkt ein, wo, wie bei den Versuchen IX und XII, bei Temperaturen unter 25 ° die weitere Absorption des Chlors so gut wie vollständig aufhört; bei der Verarbeitung dieses hochchlorirten Alkohols wurde nahezu reines Dichloracetal, aber kein Trichloracetal erhalten, so dass man annehmen kann, dass die Chlorirung des Alkohols bei 25 ° nicht wesentlich übersteigender Temperatur nur bis zum Dichloraldehyd bzw. dessen Derivaten, Dichloracetal und Trichloraether, geht.

Ein Vergleich zwischen den Destillationsproducten des abgeschiedenen Oeles von Versuch VIII, bei welchem die Chlorirung nicht wie bei IX und XII bis zum Maximum durchgeführt worden war, und denjenigen von Versuch XII ergiebt, dass bei letzterem der unter 140 ° siedende Antheil verhältnissmässig bedeutend grösser ist, als bei ersterem; auch hierfür, glaube ich, lässt sich eine Erklärung geben.

So lange der Alkohol noch in genügender Menge vorhanden ist, wird er durch Chlor in chlorirte Acetale und Aether verwandelt werden; in dem Maasse, wie die Oelabscheidung zunimmt und die obere Schicht immer alkoholärmer und wasserreicher wird, wird schliesslich ein Punkt eintreten, wo nicht mehr hinreichende Mengen von Alkohol vorhanden sind oder wo der Alkohol bereits zu sehr mit wässriger Salzsäure verdünnt ist, als dass noch chlorirte Acetale und Aether entstehen könnten; dann wird der Alkohol

nicht mehr in Dichloracetal und Trichloraether, sondern direct in Dichloraldehyd umgewandelt werden. Auf einen Gehalt an Dichloraldehyd wird man das hohe specifische Gewicht der Fractionen bis 100° und $100-440^{\circ}$ bei Versuch XII zurückführen können. Die von $140-175^{\circ}$ siedenden Fractionen des Versuches XII können nach Siedepunkt, specifischem Gewicht, Chlorgehalt und Ergebniss bei der Verarbeitung auf Acetale nur Gemische von Monochloracetal und Dichloraether einerseits und Dichloracetal und Trichloraether andererseits sein. Die Fraction $162-175^{\circ}$ hat bei der Behandlung mit Alkohol und Marmor nahezu reines Dichloracetal ergeben (ber. 37,97; gef. 37,48 % Cl). Da nun ihr Chlorgehalt zu 55,55 % gefunden wurde, so kann sie nur ein Gemisch von Dichloracetal und Trichloraether sein, welcher bei etwa 167° sieden soll und 60 % Cl verlangt. Nach der Gleichung:

$$0,3797 x + 0,6 (100-x) = 55,55$$

berechnen sich etwa

20 % Dichloracetal

80 % Trichloraether.

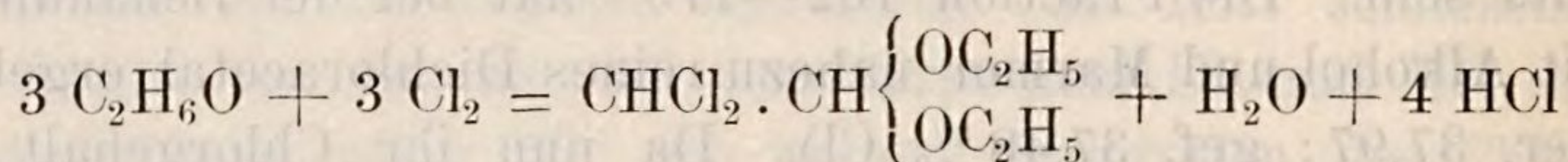
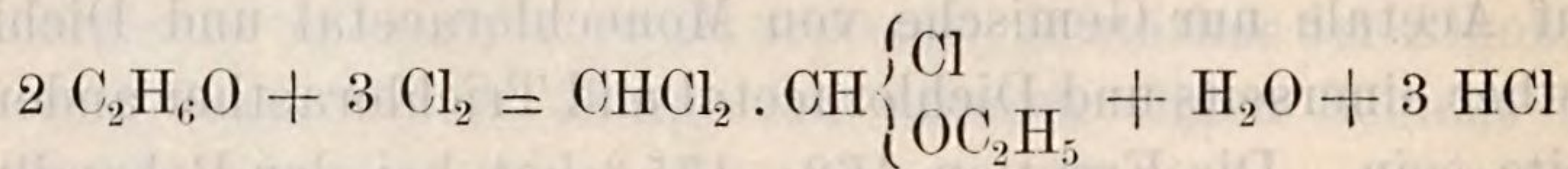
In der That gaben nun auch 100 gr jener bei $162-175^{\circ}$ siedenden Fraction beim Schütteln mit viel Wasser und verdünntem Alkali etwa 24 gr (21 ccm) eines Oeles, dessen Volumen sich beim weiteren Schütteln mit Alkali nicht mehr verringerte. Dementsprechend muss man die niedriger siedenden Fractionen, welche nach der Verarbeitung auf chlorirte Acetale weniger Chlor (34,74 und 36,63 %) ergaben, als Gemische von Mono- und Dichloracetal mit Di- und Trichloräther ansehen.

Als erstes fassbares Product der Alkoholchlorirung habe ich das Monochloracetal bezeichnet.

Als zweites fassbares Product glaube ich jenes Stadium bezeichnen zu können, wo, wie Versuch XII ergiebt, bei etwa 25° eine wesentliche Chlorabsorption nicht mehr stattfindet. Das dann erhaltene Product bildet zwei Schichten. Die dem Volumen nach grössere, untere ölige Schicht besteht zum

weitaus grössten Theil aus Trichloräther, zum kleineren Theil aus Dichloracetal, Dichloräther und Monochloracetal und enthält ausserdem noch vermuthlich chlorirtes Aldehyd.

Die obere Schicht besteht der Hauptsache nach aus concentrirter Salzsäure. Bei der Annahme, dass das Oel zu etwa $\frac{4}{5}$ aus Trichloräther und zu etwa $\frac{1}{5}$ aus Dichloracetal besteht, müssen nach den Gleichungen



aus 1 Liter absoluten Alkohols etwa 143 ccm Wasser entstehen, welche etwa 198 ccm concentrirter Salzsäure von 1,2 spec. Gew. liefern müssen; erhalten wurden 197 ccm von 1,228 spec. Gew.

Wird nun die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol durch Erwärmen unterstützt, so tritt, wie in Versuch XIII ausgeführt ist, bei etwa 42—45° Vermischung der beiden Schichten und klare Lösung ein. Die Analyse des auf chlorirte Acetale verarbeiteten Produktes beweist, dass die Chlorirung über das Stadium des Dichloraldehyds hinausgegangen ist. Der Vergleich zwischen Volumen und Gewicht der Chlorirungsprodukte von Versuch XII und XIII

XII

XIII

$$197 \text{ ccm} = 242 \text{ gr}$$

$$1060 \text{ „} = 1395 \text{ „}$$

$$1257 \text{ ccm} = 1637 \text{ gr}$$

$$1160 \text{ ccm} = 1578 \text{ gr}$$

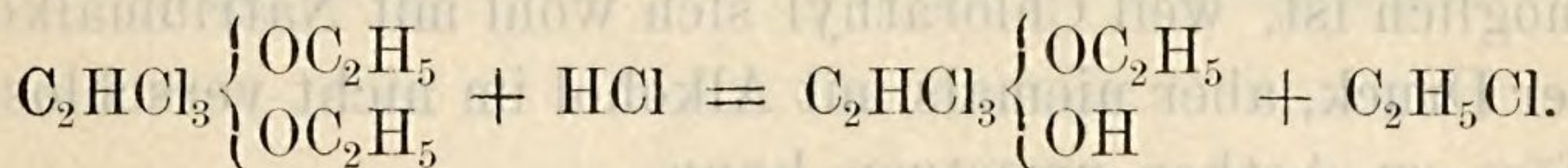
ergiebt die Thatsache, dass Volumen und Gewicht beim Erwärmen abgenommen haben, letzteres weniger wie ersteres, weil gleichzeitig Chlor eingeleitet wurde. Vermischung der beiden Schichten bei gleichzeitiger Volum- und Gewichtsabnahme kann nur dahin erklärt werden, dass das bei der Reaktion ausgeschiedene Wasser in das Chlorirungsprodukt

wieder eingetreten ist, wobei das vorher im Wasser gelöste Salzsäuregas entweichen musste.

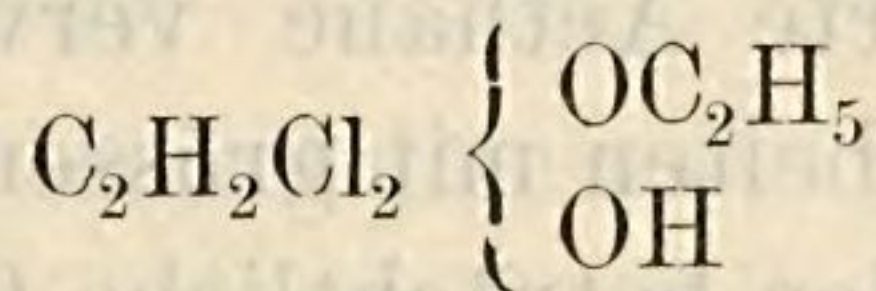
In der Erwägung, dass alkoholisches Alkali die chlorirten Aldehydalkoholate zerstört, die chlorirten Aether in die zugehörigen Acetale umwandelt, diese selbst aber nicht angreift, wurde das Verhalten des chlorirten Produktes von Versuch XIII gegen dieses Reagens geprüft: 100 ccm gaben damit 14 ccm Oel; nach weiterem Erhitzen, schliesslich bis auf 80°, gaben 100 ccm nur noch 3 ccm Oel. Demnach darf man annehmen, dass in Folge der Erwärmung, um die Alkoholchlorirung über das Stadium des Dichloraldehyds hinauszuführen, zunächst die chlorirten Aether, im wesentlichen Trichloräther, und weiterhin auch die chlorirten Acetale, im wesentlichen Dichloracetal, durch das vorher ausgeschiedene Wasser in die entsprechenden Aldehydalkoholate, hauptsächlich Dichloraldehydalkoholat, umgewandelt und dann zu Chloralalkoholat chlorirt werden.

In seiner Erörterung der Theorie der Chloralbildung sagt Lieben¹⁾:

„Das Chloralalkoholat könnte aus Trichloracetal nach folgender Gleichung entstehen:



Auch ist es sehr wohl möglich, dass schon das Dichloracetal durch nascirenden Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise zerlegt wird, indem



entsteht, und dieser Körper weiter durch Chlor in Chloralalkoholat verwandelt wird.

Ich möchte jedoch die Aufmerksamkeit der Chemiker noch besonders auf einen chemischen Process lenken, der neben denjenigen, die ich in meiner alten Abhand-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 910.

lung besprochen habe, bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol stattzufinden scheint. Die Menge des erhaltenen Chloräthyls sammt seinen Substitutionsprodukten war in meinen Versuchen stets geringer, als man sie erwarten darf. Ich glaube, dass ein erheblicher Theil des im Laufe der Reaktion entstehenden Chloräthyls sich mit Alkohol zu Aether umsetzt und dass dieser durch das einströmende Chlor in Dichloräther verwandelt wird.

Der Dichloräther dürfte dann auf den Alkohol reagiren und Aethoxylchloräther bilden, der mit Monochloracetal gleich zusammengesetzt und wahrscheinlich identisch ist.“

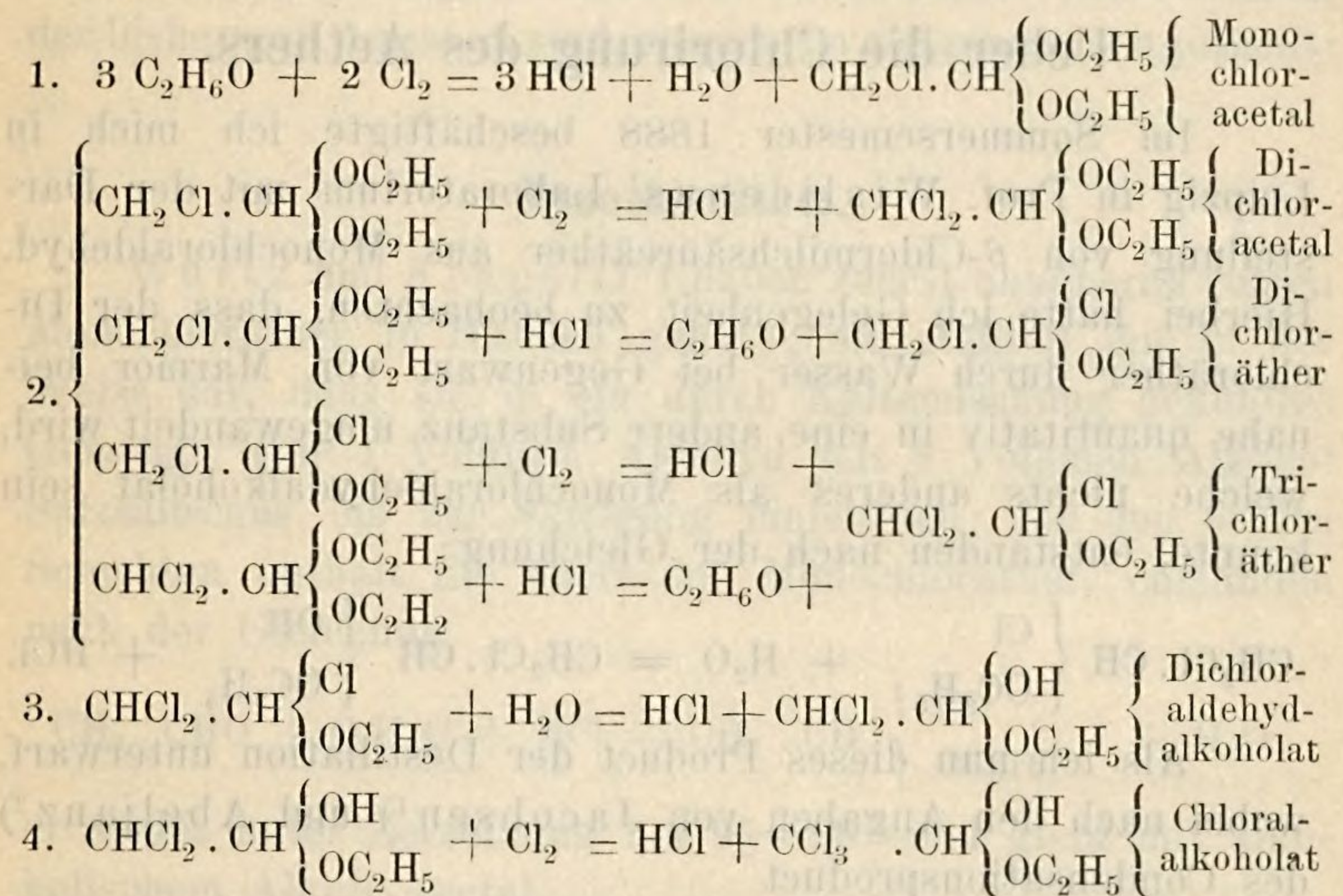
Wie man sieht, hat Lieben, befangen von der Vorstellung, dass der Alkoholatbildung die Abspaltung von Chloräthyl vorhergehen müsse, zu der Annahme, dass Chloräthyl sich mit Alkohol zu Aether umsetze, dass letzterer durch Chlor in Dichloräther und dieser wieder durch Alkohol in Monochloracetal umgewandelt werde, seine Zuflucht genommen, eine Annahme, deren Verwirklichung, wie wir heute wissen, unmöglich ist, weil Chloräthyl sich wohl mit Natriumalkoholat unter Druck, aber niemals mit Alkohol im nicht verschlossenen Gefäss zu Aether umsetzen kann.

Wäre die frühere Annahme, dass bei der Alkoholchlorirung ein Drittel des angewandten Alkohols als Chloräthyl verloren geht bzw. in chlorirte Aethane verwandelt wird, richtig, dann müssten beim Arbeiten mit grösseren Mengen bedeutende Verluste entstehen oder beträchtliche Quantitäten von Chlorsubstitutionsprodukten des Aethans sich bilden; beides ist nicht der Fall. Ich habe bei meinen Versuchen derartige Substitutionsprodukte des Aethans überhaupt nicht zu isoliren vermocht.

Demnach, glaube ich, können als Hauptstadien der Alkoholchlorirung bezeichnet werden die Bildung von

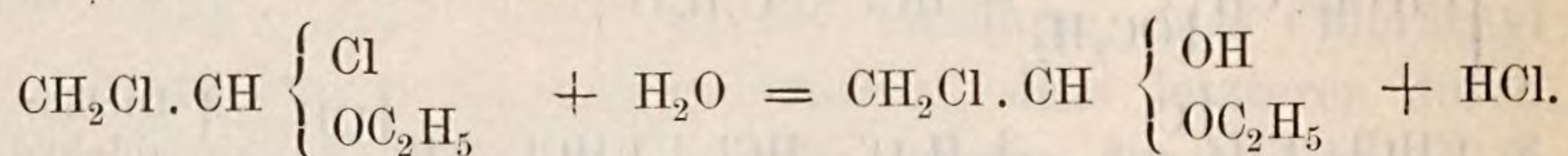
Monochloracetal,
 Dichloracetal und Trichloräther,
 Dichloraldehydalkoholat,
 Trichloraldehydalkoholat,

eine Anschauung, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck findet:

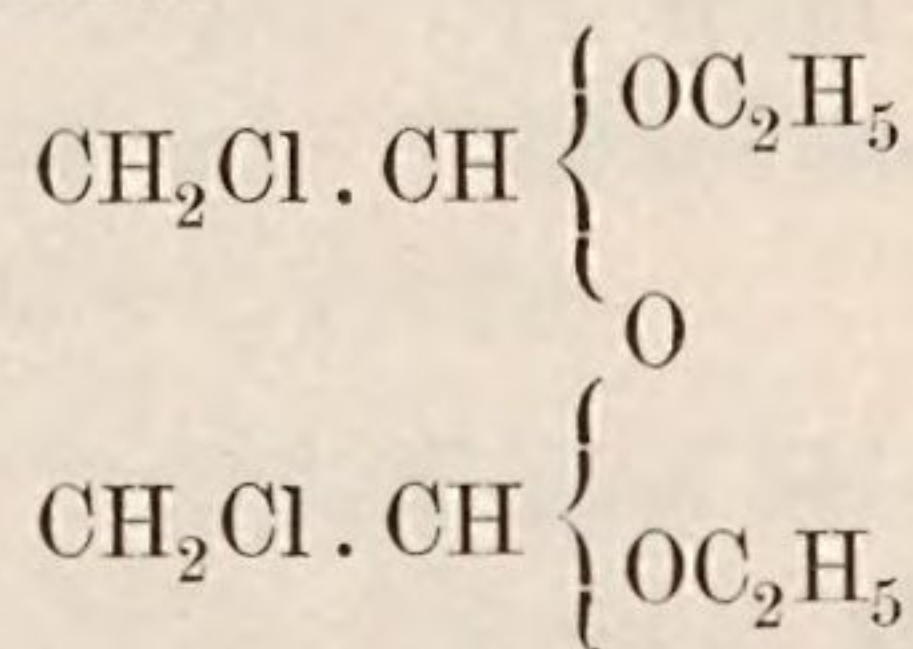


Ueber die Chlorirung des Aethers.

Im Sommersemester 1888 beschäftigte ich mich in Leipzig in Prof. Wislicenus' Laboratorium mit der Darstellung von β -Chlormilchsäureäther aus Monochloraldehyd. Hierbei hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dass der Dichloräther durch Wasser bei Gegenwart von Marmor beinahe quantitativ in eine andere Substanz umgewandelt wird, welche nichts anderes als Monochloraldehydalkoholat sein konnte, entstanden nach der Gleichung:



Als ich nun dieses Product der Destillation unterwarf, wobei nach den Angaben von Jacobsen¹⁾ und Abeljanz²⁾ des Condensationsproduct



vom Siedepunkt 163—165° hätte entstehen müssen, machte ich die Beobachtung, dass ein Körper von so hohem Siedepunkt unter den Destillationsproducten überhaupt nicht vorkommt; durch mehrmaliges Fraktioniren wurden zwei Hauptfraktionen erhalten: eine unter 100° siedende und eine bei etwa 154—157° siedende; letztere konnte nach Siedepunkt und Geruch nur Monochloracetal sein.

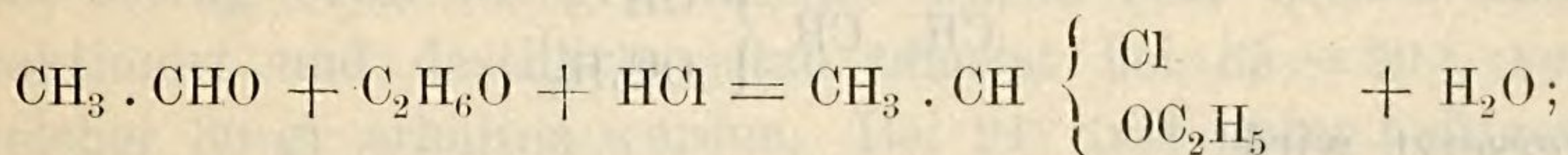
1) Ber. d. chem. Ges. 4, 216.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 220.

Sowohl zur Aufklärung der Zersetzung, welche das vermeintliche Monochloraldehydalkoholat bei der Destillation erleidet, wie zum Studium der Chlorirung des Aethers überhaupt vereinigte ich mich mit Herrn W. Schumacher¹⁾ zu gemeinsamer Arbeit, welche im Jahre 1891 ausgeführt wurde. Unsere Beobachtungen, welche im wesentlichen eine Sichtung der bisherigen Angaben sind, werden im Folgenden mitgetheilt:

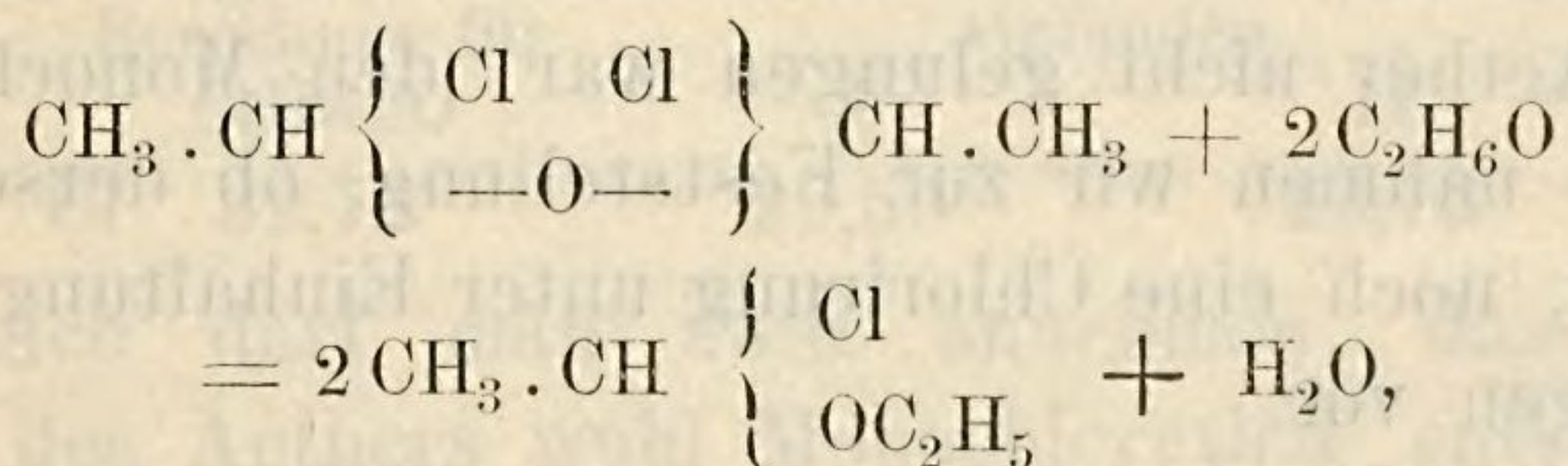
Monochloräther.

Wurtz und Frapolli²⁾ haben zuerst annähernd reinen Monochloräther in Händen gehabt; sie stellten ihn in der Weise dar, dass sie in ein durch Kältemischung gekühltes Gemenge von 1 Volumen Aldehyd mit 2 Volumen Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung einleiteten; von den beiden Schichten enthält die obere den Monochloräther, entstanden nach der Gleichung



er siedet unter Zersetzung bei 95—98° und giebt mit alkoholischem Alkali Acetal.

In ähnlicher Weise wurde der Monochloräther von Laatsch³⁾ durch Behandlung von Aethylidenoxychlorid mit Alkohol dargestellt, entsprechend der Gleichung



während Bachmann⁴⁾ ihn durch Behandlung von Acetal

1) Inaugural-Dissertation desselben: „Ueber einige Derivate des Di- und Trichloräthers.“ Rostock 1892.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, 226.

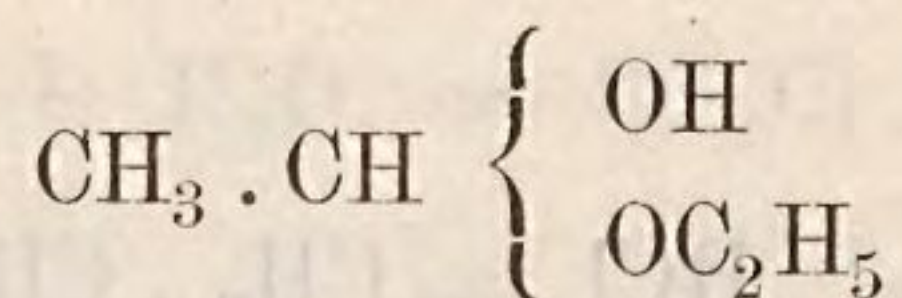
3) „ „ „ „ „ 218, 21.

4) „ „ „ „ „ 218, 40.

mit Phosphorpentachlorid erhielt; auch hier wurde er durch die Umwandlung in Acetal identificirt.

Lieben¹⁾ bemerkt in seiner Arbeit „Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers“, in welcher er in sorgfältigster Weise die Darstellung des Dichloräthers beschreibt, dass Monochloräther bei der Chlorirung des Aethers in merklicher Menge nicht erhalten werden kann und dass der Vorlauf des bei 140—147° siedenden Dichloräthers ein Gemenge von Aether und Dichloräther ist. Er nimmt deshalb an, dass der Monochloräther vom Chlor leichter angegriffen wird, als der Aether selbst.

Demgegenüber giebt Jacobsen²⁾ an, dass das erste Produkt der Einwirkung von Chlor auf Aether ein wirklicher Monochloräther ist, welcher bei 97—98° siedet, mit Natriumäthylat Acetal giebt und durch Wasser in eine unter 50° siedende Flüssigkeit, das Aldehydalkoholat



zersetzt wird.

Nach den Untersuchungen von Laatsch³⁾ jedoch existirt dieses Aldehydalkoholat nicht; Monochloräther wird durch Wasser gespalten in

Aldehyd, Alkohol und Salzsäure.

Da es uns bei wiederholten Chlorirungen von grösseren Mengen Aether nicht gelungen war, den Monochloräther zu fassen, so nahmen wir zur Feststellung, ob derselbe entsteht oder nicht, noch eine Chlorirung unter Einhaltung bestimmter Bedingungen vor.

In 3 Kilo über Natrium destillirten Aethers wurde unter guter Kühlung, welche indess nicht so weit gehen darf, dass der Aether durch gelöstes Chlor grün gefärbt er-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 184 u. 233.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 215.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 218, 36.

scheint, Chlor eingeleitet, bis das Gefäß, welches den Aether enthielt, soviel an Gewicht zugenommen hatte, dass etwa die Hälfte des angewandten Aethers in Dichloräther verwandelt sein konnte. Der unangegriffene Aether wurde dann aus dem Wasserbade am H e m p e l'schen¹⁾ Perlenaufsatz so weit als möglich abdestillirt und der Rückstand aus dem Oelbade der fraktionirten Destillation unterworfen. Wir erhielten 960 gr Dichloräther, von 140—147° siedend; höher chlorirte Produkte waren fast gar nicht entstanden. Der von 60—110° siedende Theil des Vorlaufes wurde nun besonders sorgfältig mit Hülfe des L e B e l - H e n n i n g e r'schen Aufsatzes fraktionirt. Bei der ersten Destillation geht die Hauptmenge zwischen 90 und 100° über; am längsten stand das Thermometer bei 93°; im Kolben blieben beträchtliche Mengen Schmieren. Bei der zweiten Destillation, welche unter fortwährender Zersetzung vor sich ging, siedete die Hauptmenge bei 90—95° und betrug etwa 100 gr; dieselbe wurde zum dritten Male fraktionirt und destillirte jetzt zumeist bei 85—90°, von welcher 30 gr erhalten wurden. Bei 91° trat unter heftigem Aufschäumen plötzliche Zersetzung ein.

In der bei 85—90° siedenden Fraktion wurde das Chlor bestimmt.

I) 0,1748 gr gaben 0,1544 gr AgCl.

II) 0,1220 „ „ 0,1100 „ „

Berechnet für

Gefunden

C₄H₉ClO

I

II

Cl 32,73

29,53

29,73

Demnach darf man zwar annehmen, dass bei der Chlorirung des Aethers wohl Monochloräther entsteht, dass derselbe aber schwer oder gar nicht rein dargestellt werden kann, weil er zu leicht zersetzlich ist.

Aehnliche Beobachtungen machte B a c h m a n n²⁾:

Reiner Monochloräther, im verschlossenen Gefäß wäh-

1) F r e s e n i u s' Zeitung für analyt. Chem. 20, 502.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 218. 43 u. 54.

rend eines Vierteljahres aufbewahrt, zersetzte sich bei der Destillation fortwährend unter Hinterlassung einer beträchtlichen Menge eines kohligen Rückstandes.

Darstellung von Di- und Trichloräther.

Eine grössere Quantität Aether wurde chlorirt, bis bei etwa 15° Grünfärbung einzutreten begann. Das Chlorirungsprodukt wurde zunächst bis 110° unter gewöhnlichem Druck destillirt; der hinterbleibende Theil wurde am H e m p e l'schen Perlenaufsatz im luftverdünnten Raum fraktionirt. Das Destillat wurde in drei Fraktionen aufgefangen, von welchen die erste das spec. Gew. 1,16, die zweite 1,20 und die dritte 1,305 bei 15° hatte. Das spec. Gew. des Dichloräthers beträgt nach Lieben 1,174 bei 22°. Die mittlere Fraktion, welche bei Weitem die grösste war, musste demnach hauptsächlich den Dichloräther enthalten, während sich in dem Nachlauf Trichloräther befinden musste.

Nach weiterer dreimaliger Destillation erhielten wir bei 100 mm Druck eine bei 80—81° siedende Hauptfraktion vom spec. Gew. 1,169 und eine bei 102—103° siedende Hauptfraktion vom spec. Gew. 1,302.

Eine Reihe von Chlorbestimmungen ergab für die erste Fraktion 47 %, für die zweite 57,5 % Cl, während Dichloräther 49,65 % und Trichloräther 60 % Cl verlangt. Wir hatten also weder reinen Di- noch reinen Trichloräther erhalten. Auch eine weitere Destillation führte zu keinem anderen Resultate. Nach fünfmaliger Fraktionirung erscheint eine Verunreinigung des Dichloräthers durch Monochloräther und des Trichloräthers durch Dichloräther ausgeschlossen, da die Siedepunkte um 30—40° auseinanderliegen. Es mussten demnach auch unter vermindertem Druck bei verhältnismässig niedriger Temperatur Zersetzungen eingetreten sein, wofür auch der jedesmalige beträchtliche kohlige Rückstand im Kolben sprach.

Die Destillation im luftverdünnten Raume hatte also nur das Resultat gehabt, dass es zum ersten Male gelungen war, einen annähernd reinen Trichloräther in grösserer Menge durch direkte Chlorirung des Aethers zu erhalten. Jacobsen¹⁾ hatte bereits nachgewiesen, dass in dem bei gewöhnlichem Druck über 155° bleibenden Destillationsrückstande Trichloräther enthalten ist.

Zersetzung des Dichloräthers durch Wasser.

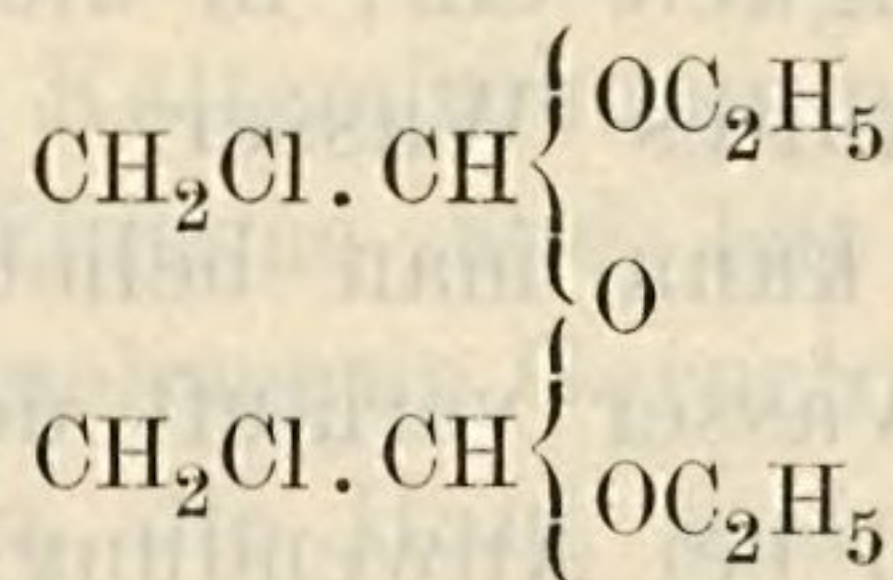
Die Einwirkung des Wassers auf Dichloräther wurde schon von Lieben²⁾ untersucht; er sagt darüber Folgendes:

„Wenn man Dichloräther bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Wasser schüttelt, so löst sich der grösste Theil unter Erwärmung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure auf.“

Es gelang ihm nicht, ein bestimmtes Produkt zu isoliren. Jacobsen³⁾ sagt bezüglich des gleichen Gegenstandes:

„Durch Einwirkung von Wasser auf Dichloräther entsteht Monochloraldehydalkoholat — $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{cases}$, welches bei 95—96° siedet.“

Gleichzeitig soll ein Condensationsprodukt von der Zusammensetzung



entstehen, welches bei 165° sieden soll.

Aehnliche Angaben macht Abeljanz⁴⁾; er meint, dass die Zersetzung des Dichloräthers durch Wasser nur dann

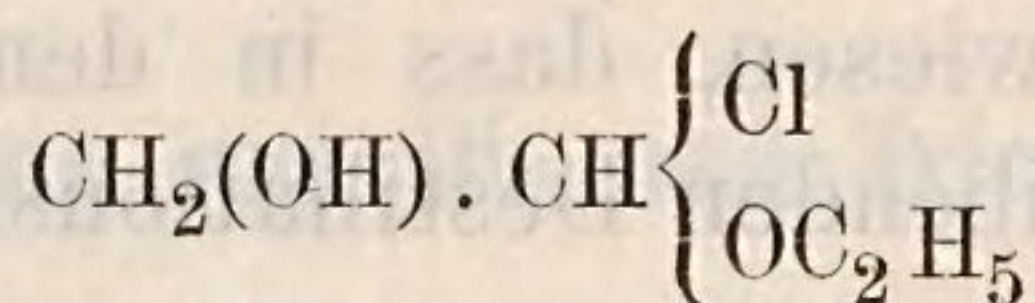
1) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 217.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 230.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 216.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 222.

vollständig sei, wenn die beiden Körper im Rohr auf über 100° erhitzt würden. Ausser den von Jacobsen angegebenen Zersetzungsprodukten will er noch einen Beta-Hydroxychloräther von der Zusammensetzung



aufgefunden haben.

Die Angaben in dieser Abhandlung von Abeljanz, deren Richtigkeit auch von E. Fischer und K. Landsteiner¹⁾ angezweifelt worden ist, sind nicht frei von Ungenauigkeiten.

Wir haben ebenso wie Lieben beobachtet, dass der Dichloräther durch Wasser sehr leicht und unter Erwärmung zersetzt wird. Neutralisirt man die dabei freiwerdende Salzsäure in geeigneter Weise, so erhält man Monochloraldehydalkoholat.

Man verfährt zweckmässig in folgender Weise:

Zu 100 Theilen Wasser und 40 Theilen gepulverten Marmors werden unter häufigem Umschütteln durch einen Tropftrichter 100 Theile Dichloräther langsam zufließen gelassen. Je nachdem man den Aether schneller oder langsamer zutropfen lässt, geht auch die Reaktion schneller oder langsamer vor sich; bei schnellem Verlauf der Reaktion tritt Erwärmung der Flüssigkeit ein; in diesem Falle kühlt man zweckmässig durch kaltes Wasser. Das Verhältniss des Wassers zum Aether kann man beliebig wählen. Bei Anwendung von wenig Wasser verläuft der Zersetzungsprozess nur langsam, während bei Anwendung von viel Wasser die Ausbeute beträchtlich vermindert wird, da Wasser ziemlich bedeutende Mengen des Alkoholates löst. Wenn man mit den oben angegebenen Mengenverhältnissen arbeitet, so erhält man etwa 90 % der theoretisch möglichen Ausbeute. Um sicher zu sein, dass sämmtlicher Aether wirklich zersetzt

1) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2549.

ist, muss man das entstandene Alkoholat noch einige Stunden mit dem Wasser und Marmor in Berührung lassen.

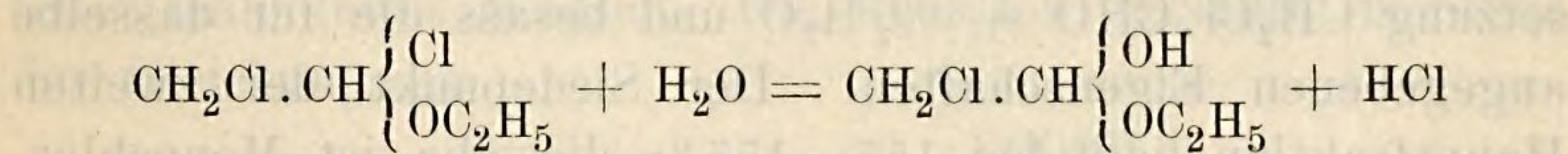
Die beiden Flüssigkeiten werden im Scheidetrichter getrennt. Die obere, welche das Monochloraldehydalkoholat enthält, wird mit Chlorcalcium getrocknet.

- I) 0,2686 gr gaben 0,3099 gr AgCl,
 II) 0,1816 „ „ 0,2100 „ „
 III) 0,1816 „ „ 0,207 „ „
 IV) 0,232 „ „ 0,328 „ CO₂ und 0,1512 gr H₂O.

Berechnet für			Gefunden			
C ₄ H ₉ ClO ₂			I	II	III	IV
C ₄	48	38,55%				38,56
H ₉	9	7,23 „				7,24
Cl	35,5	28,51 „	28,62	28,61	28,2	
O ₂	32	25,71 „				
	124,5	100,00%				

Das spec. Gew. wurde bei 15° zu 1,103 gefunden.

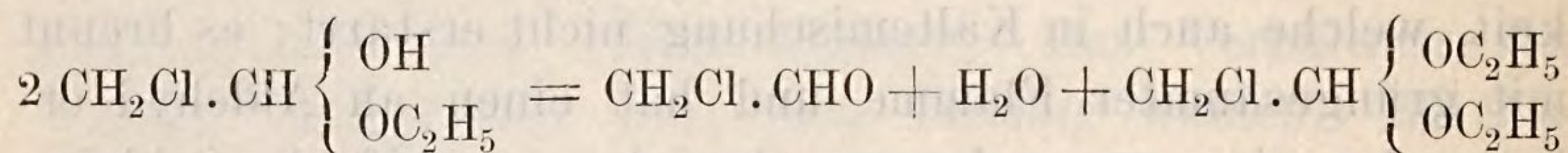
Das Monochloraldehydalkoholat, welches aus Dichloräther nach der Gleichung



entstanden ist, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche auch in Kältemischung nicht erstarrt; es brennt mit grünesäumter Flamme und hat einen an Aldehyd erinnernden aber angenehmeren Geruch; es greift die Schleimhäute stark an, ätzt die Haut und verursacht namentlich an den Fingernägeln mehrere Tage dauernde Schmerzen. Von etwa 30 Theilen Wasser wird es gelöst; aus der wässrigen Lösung kann es in geringer Menge durch Chlorcalcium oder Chlornatrium wieder ausgesalzen werden. Bei der Destillation des Körpers tritt Zersetzung ein. Der Verlauf dieser Zersetzung von 200 gr Monochloraldehydalkoholat bei wiederholter Destillation ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Temperatur	Reihenfolge der Destillationen			
	I	II	III	IV
80—90°	4 gr	26 gr	37 gr	53 gr
90—100°	55 „	45 „	27 „	13 „
100—150°	60 „	22 „	13 „	2 „
150—160°	75 „	94 „	106 „	112 „
Summa	194 gr	187 gr	183 gr	180 gr

Das Alkoholat beginnt bei etwa 80 % zu sieden; zuerst gehen Spuren von Alkohol über. Bei der ersten Destillation steigt das Thermometer ziemlich gleichmässig, als ob man ein Gemisch verschiedener Substanzen unter Händen hätte. Bei 95° zeigte sich stets eine Trübung des Destillates, vermuthlich durch das bei der Zersetzung entstehende Wasser verursacht. Bei weiterer Destillation kann man bald zwei Hauptfraktionen abscheiden. Der Siedepunkt der ersten liegt bei 87—90°; es ist das von Natterer¹⁾ zuerst beobachtete Hydrat des Monochloraldehyds von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und besass die für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Der Siedepunkt der zweiten Hauptfraktion liegt bei 155—157°; dieselbe ist Monochloracetal. Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:



Von dem Aldehyd haben sich 81 %, von dem Acetal 92 % der in dem Sinne der Gleichung überhaupt möglichen Ausbeute gebildet. Der Aldehyd mag sich zu einem Theil zersetzt haben, denn nach jeder Destillation hinterblieb in geringer Menge ein schwarzer, kohligter Rückstand, welcher einen scharfen, durchdringenden Geruch hatte und an der Luft rauchte.

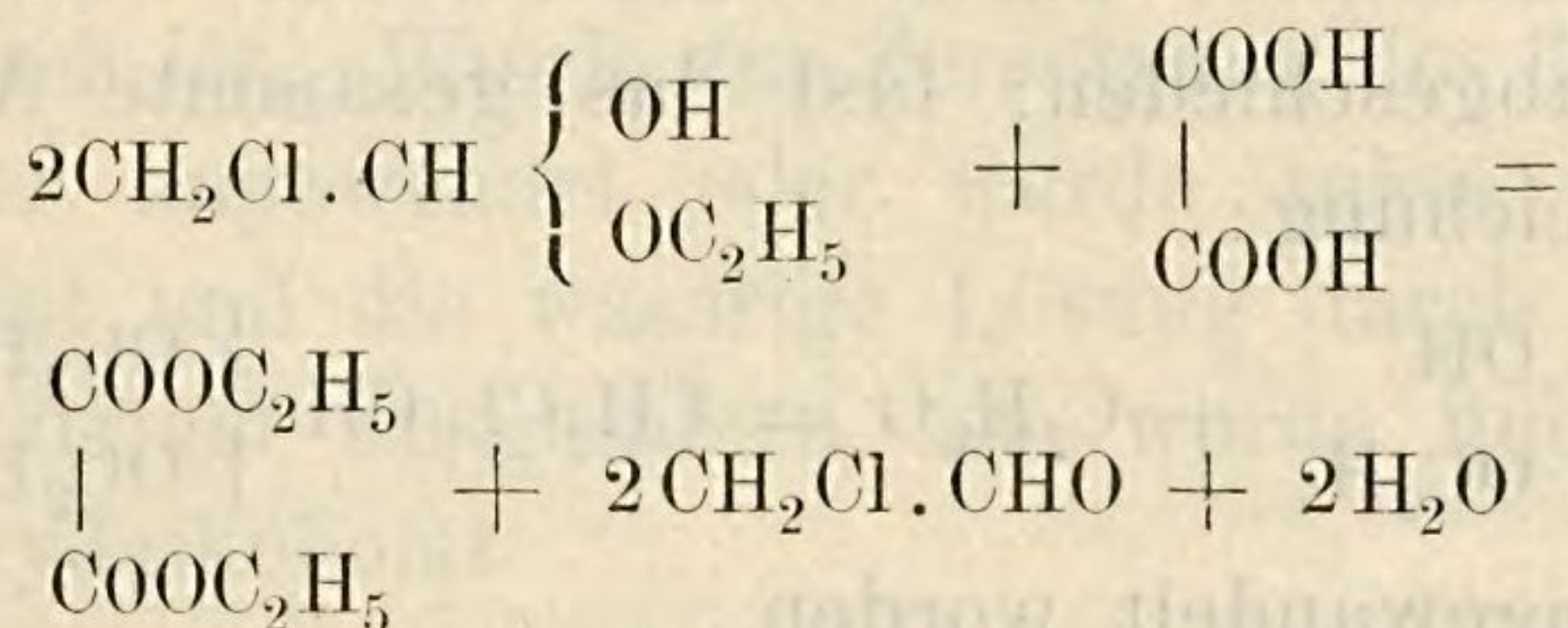
1) Monatsh. f. Chem. 3, 446.

Selbst im luftverdünnten Raume ist eine Destillation des Alkoholates von derselben Zersetzung begleitet; unter 50 mm Druck begann es bei 40° zu destilliren; der Siedepunkt hielt sich einige Zeit bei 45°, um dann allmählig bis 70° zu steigen. Unter diesen Umständen ist es leicht erklärlich, dass eine Dampfdichtebestimmung nicht das erwartete Resultat ergab.

Darstellung von Monochloraldehyd aus Monochloraldehydalkoholat.

Die Darstellung des Aldehyds aus dem Alkoholat geschieht in gleicher Weise, wie K. Natterer¹⁾ denselben aus Monochloracetal erhalten hat.

250 gr. Monochloraldehydalkoholat (2 Mol.) werden mit 91 gr entwässerter Oxalsäure (1 Mol.) in einen Rundkolben gebracht und im Oelbade allmählig auf 150° erhitzt. Der Kolben ist mit einem schräg aufwärts stehenden Kühler und dieser mit einem abwärts gerichteten verbunden; durch den ersten lässt man Wasserdampf streichen; durch den zweiten leitet man kaltes Wasser. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:



Der etwa mitgerissene Oxalsäureäther wird in dem ersten Kühler condensirt und fließt in den Kolben zurück. Der Aldehyd, welcher bei 87 — 90° siedet geht dampfförmig durch den ersten Kühler und condensirt sich in dem zweiten. Die Destillation beginnt bei 80°, wo zunächst etwas Alkohol übergeht; bei 100° ist die Reaktion nahezu

1) Monatsh. f. Chem. 3, 446.

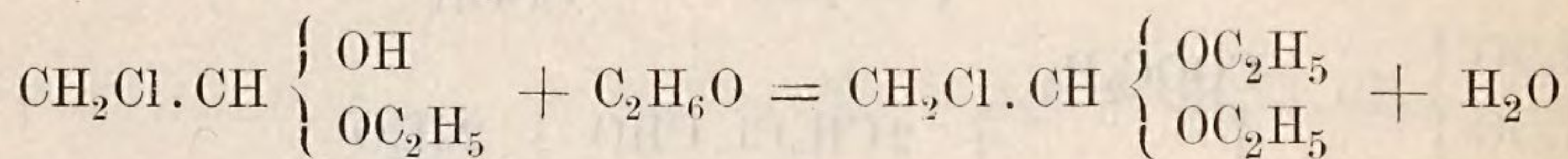
vollendet. Aus dem Destillationsprodukt wurden nach zweimaliger Fraktionirung 157 gr Monochloraldehydhydrat

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
erhalten, also etwa 90 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Da wir aus 1000 gr Dichloräther durch Behandlung mit Alkohol und Marmor nur 724 gr Monochloracetal und aus diesen nur 300 gr Monochloraldehydhydrat erhalten hatten, so bedeutet der vorher beschriebene Weg — Dichloräther, Monochloraldehydalkoholat, Monochloraldehydhydrat — eine Vereinfachung und Verbesserung der Darstellung von Monochloraldehyd.

Darstellung von Monochloracetal aus Monochloraldehydalkoholat.

Es war zu erwarten, dass das Alkoholat, mit Alkohol und einem wasserentziehenden Mittel behandelt, leicht in das Acetal übergehen würde. Lässt man das Alkoholat zu etwa dem doppelten Volumen Alkohol, welcher vorher mit Salzsäuregas gesättigt worden war, zutropfen, so tritt Erwärmung ein. Nach einigen Stunden entfernt man die Salzsäure durch gepulverten Marmor; durch Wasserzusatz wird das Monochloracetal abgeschieden; fast das gesammte Alkoholat ist nach der Gleichung:



in Acetal umgewandelt worden.

Die Darstellung eines gemischten Acetals durch Behandlung des Alkoholates mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff gelang nicht; man erhält bei der Fraktionirung Dimethyl- neben Diaethylmonochloracetal. Das ist eine Bestätigung der Beobachtung von Geuther und Rübenkamp¹⁾, dass gemischte Acetale nicht darstellbar sind.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 225, 266.

Zersetzung des Trichloräthers durch Wasser.

Zur Umwandlung des Trichloräthers in Dichloraldehydalkoholat wurde er in derselben Weise wie Dichloräther mit Wasser und Marmor behandelt; die Einwirkung des Wassers auf Trichloräther ist jedoch bei weitem nicht so energisch wie auf Dichloräther; man kann die gesammte Menge des Aethers mit dem Wasser zusammenbringen, ohne eine allzu stürmische Reaktion besorgen zu müssen. Häufiges Umschütteln ist hierbei besonders nöthig; ausserdem muss man die Flüssigkeiten mindestens einen Tag bei gelinder Wärme (25—30 °) mit einander in Berührung lassen, um die Zersetzung vollständig zu Ende zu führen.

Das erhaltene ölige Produkt wurde mit Chlorcalcium getrocknet und ergab bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0,179 gr gaben 0,3 gr AgCl.

Berechnet für $C_4H_8Cl_2O_2$

Cl 44,66

Gefunden

41,46

Wir hatten demnach kein reines Dichloraldehydalkoholat erhalten, ein Umstand welcher wohl auf Beimengungen des Trichloräthers, auf einen Gehalt an Mono- oder Dichloracetal, zurückzuführen ist. Wurde zur Zersetzung des Trichloräthers mehr Wasser angewendet oder wurde rohes Alkoholat in Wasser gelöst und die wässrige Lösung durch Chlorcalcium oder Chlornatrium ausgesalzen, so wurde nunmehr reines Dichloraldehydalkoholat

erhalten.

$$CHCl_2 \cdot CH \begin{cases} OH \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

I) 0,3310 gr gaben 0,594 gr AgCl.

II) 0,3185 „ „ 0,57 „ „

Berechnet für

$C_4H_8Cl_2O_2$

Cl 44,66

Gefunden

I

II

44,4

44,27.

Um festzustellen, wie Dichloraldehydalkoholat sich beim Erhitzen verhält, wurden 100 gr der Destillation unterworfen.

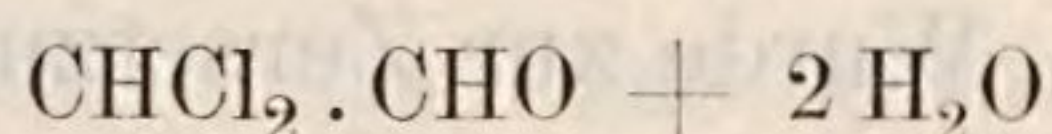
Temperatur	Reihenfolge der Destillationen		
	I	II	III
80—100°	15 gr	12 gr	11 gr
100—110°	35 „	45 „	45 „
110—170°	19 „	9 „	8 „
170—180°	26 „	26 „	25 „
Summa	95 gr	92 gr	89 gr

Die Hauptfraktionen lagen demnach zwischen 100—110° und 170—180°; letztere Fraktion erwies sich durch die Analyse als reines Dichloracetal

Berechnet
Cl 37,97

Gefunden
37,96.

Das Produkt, von 100—110° siedend, wurde nochmals destillirt; fast die ganze Menge ging constant bei 105° über. Nach dem Analysenergebniss (47,42% Cl) könnte man vermuthen, dass das Produkt ein Hydrat des Dichloraldehyds und zwar



sei, welches 47,65% Cl verlangt.

Vergleicht man jedoch die bei der Destillation erhaltenen Zahlen mit den bei der Destillation des Monochloraldehydalkoholates erhaltenen, so findet man, dass die Menge des entstandenen Acetals bei jenem viel grösser ist, als bei diesem und dass eine Zersetzung in gleichem Sinne wie bei der Destillation des Monochloraldehydalkoholates nicht stattgefunden haben kann.

Dass eine Verbindung des Dichloraldehydes vorliegt, wurde dadurch erwiesen, dass bei der Behandlung des Destillates 100—110° mit gekühlter concentrirter Schwefel-

säure eine weisse, porzellanartige Masse, der polymere Dichloraldehyd, abgeschieden wurde, welcher, mit Schwefelsäure destillirt, reinen Dichloraldehyd vom Siedepunkt 88—90° und mit 62,7 % Chlorgehalt (berechnet 62,83 %) ergab.

Wir glauben daher annehmen zu dürfen, dass das bei 100—110° oder genauer bei 105° siedende Produkt unverändertes Dichloraldehydalkoholat (gefunden 47,42 % Cl, berechnet 44,66 % Cl), mit einer geringen Menge Dichloraldehydhydrat verunreinigt, war und dass dieses Alkoholat sich ebenso wie Chloralalkoholat, was durch besonderen Versuch festgestellt wurde, ohne erhebliche Zersetzung destilliren lässt.

In analoger Weise, wie vorher, beim Monochloraldehydalkoholat beschrieben wurde, kann man aus Dichloraldehydalkoholat durch Behandlung mit entwässerter Oxalsäure oder Alkohol und Salzsäuregas Dichloraldehyd und Dichloracetal darstellen.

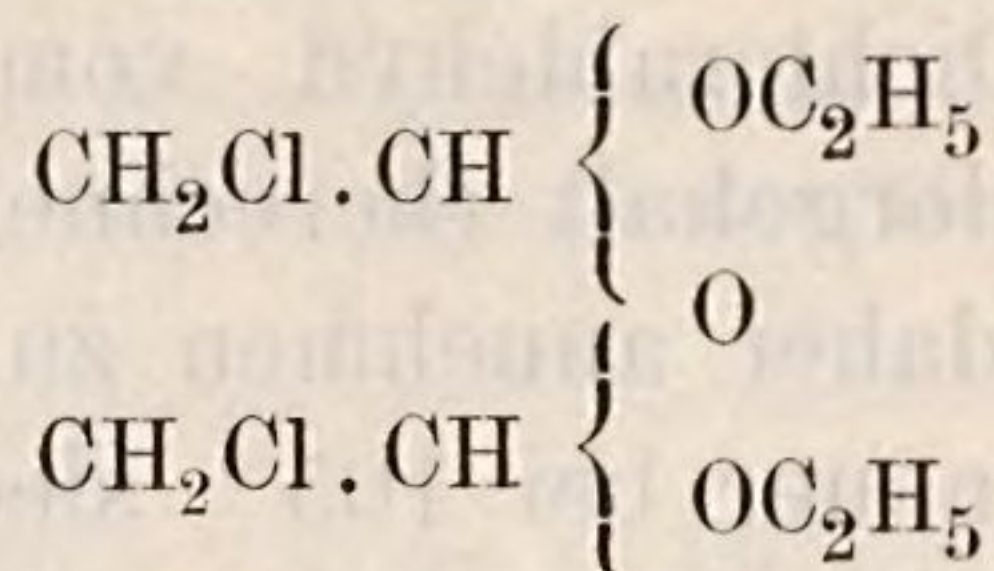
Zusammenfassung.

1) Mono-, Di- und Trichloräther haben durch direkte Chlorirung des Aethers in reinem Zustande nicht dargestellt werden können. Von diesen Chlorsubstitutionsprodukten des Aethers ist der Monochloräther besonders leicht zersetzlich.

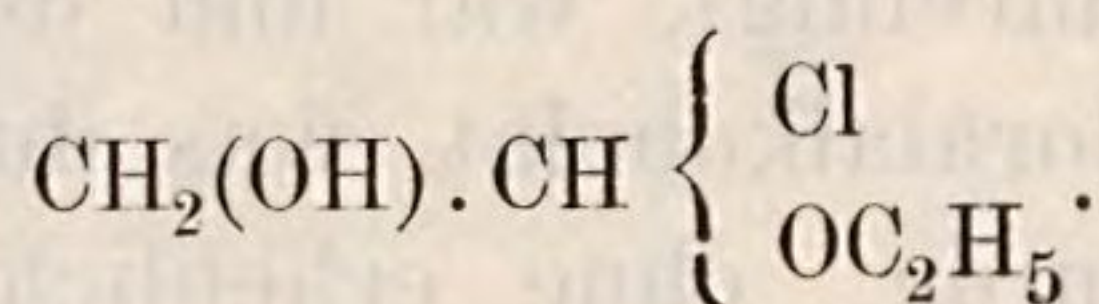
2) Bei der Chlorirung des Aethers entsteht zwar Monochloräther, aber in verhältnissmässig so geringer Menge, dass man mit Lieben annehmen muss, dass der Monochloräther, welcher als Aldehydderivat betrachtet werden kann, leichter chlorirbar ist als der Aether selbst, ähnlich wie Acetal leichter chlorirbar zu sein scheint als Alkohol.

3) Das Monochloraldehydalkoholat hat nicht, wie Jacobsen und Abeljanz angeben, den Siedepunkt 93—95°, sondern es zersetzt sich beim Destilliren in Mono-

chloraldehydhydrat und Monochloracetal. Das Condensationsprodukt



existirt ebenso wenig wie der von Abeljanz erwähnte Beta-Hydroxychloräther



Dichloraldehydalkoholat ist ebenso wie Chloralalkoholat ohne erhebliche Zersetzung destillirbar.

Ueber die Chlorirung des Acetons.

Wohl selten dürfte eine Reaktion so häufig der Untersuchung unterzogen worden sein, wie die Einwirkung des Chlors auf Aceton.

Der erste, welcher Chlor auf Aceton einwirken liess, scheint *Mateucci*¹⁾ gewesen zu sein; er konnte in dem erhaltenen, ölähnlichen Produkt kein Chlor finden und hielt dasselbe für eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether nahm *Liebig*²⁾ Veranlassung, jene Angabe einer Prüfung zu unterziehen, und erhielt bei der Chlorirung des Acetons, damals Essiggeist genannt, ein Oel von heftigem, zu Thränen reizenden Geruch, welches 52,6 % Cl enthielt.

Einige Jahre später gewann *Kane*³⁾ als Reaktionsprodukt des Chlors auf Aceton oder Mesitalkohol, wie er es nannte, das Mesitchloral, welches bei etwa 160° unter Salzsäureentwicklung siedete, mit einem Chlorgehalt von 56,83 %.

Durch Behandlung von Holzgeist mit Chlor im zerstreuten Licht erhielt *Bouis*⁴⁾ zunächst ein Oel, welches bei ruhigem Stehen Krystalle absetzte; bei weiterem Chloreinleiten verschwanden diese Krystalle wieder. Wurde das schliesslich erhaltene Oel an der Luft stehen gelassen, so

1) Ann. d. chim. 46, 429.

2) Ann. d. Pharm. 1, 228.

3) Journ. f. pr. Chem. 15, 152.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, 317.

wurde es fest; durch Destillation desselben über wasserfreier Phosphorsäure wurde ein Produkt mit 72,1 % Cl erhalten.

Insbesondere der Mangel an Uebereinstimmung bei den von Liebig und Kane angegebenen Analysen bewog Fittig¹⁾, die Einwirkung des Chlors auf Aceton von Neuem zu untersuchen; er erhielt ein zum grössten Theil bei 120° siedendes Oel von durchdringendem zu Thränen reizenden Geruch, für welches er den Namen Bichloraceton in Vorschlag brachte; durch erneutes Einleiten von Chlor im Sonnenlicht konnte kein Chlor mehr für Wasserstoff substituirt werden.

S. Cloëz²⁾ bekam durch Behandlung des Holzgeistes mit Chlor ein bei 182° siedendes, in Wasser unlösliches Oel von erstickendem Geruch mit dem spec. Gew. 1,5765, welches er Parachloralid nannte; durch verdünntes Alkali soll es in Chloroform und ameisensaures Salz zerlegt werden.

Als Chlorsubstitutionsprodukte des Acetons erkannte Staedeler³⁾ die durch Behandlung von Chinasäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Oele; durch Stehenlassen mit Wasser wurden die Hydrate des Trichloracetons und des Pentachloracetons dargestellt; aus letzterem konnte das Pentachloraceton als eine bei etwa 190° siedende, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem Chloral ähnlichen Geruch und dem spec. Gew. 1,6 bis 1,7 abgeschieden werden. Staedeler beobachtete unter den Zersetzungsprodukten des Pentachloracetons durch alkoholisches Kali ein in Schuppen krystallisirendes Kalisalz, welches er für dichloressigsäures Kali hält, und bemerkt dabei, dass Pentachloraceton durch Alkalien in Chloroform und Dichloressigsäure gespalten wird. Er erwähnt im Anschluss hieran, dass Plantamour⁴⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Citronensäure und citronensaures

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 110, 40.

2) Compt. rend. 48, 642 u. Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 180.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 293.

4) Berzelius' Jahresbericht 26, 428 und Berzelius' Lehrbuch IV, 153—158.

Natrium erhalten hatte: eine bei 200—201° siedende ölige Substanz vom spec. Gew. 1,75 und eine bei 190° siedende vom spec. Gew. 1,66; erstere hält Staedeler für Hexa- oder Perchloraceton, letztere für Pentachloraceton.

Durch Behandlung von Aceton mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht nach Staedeler Dichloraceton, das Mesitchloral von Kane. Er constatirt bei dieser Gelegenheit, dass der Geruch und die Wirkung auf Nase und Schleimhäute um so unerträglicher und heftiger sind, je weniger Chlor diese Substitutionsprodukte des Acetons enthalten. Die von Bouis¹⁾ durch Chlorirung des Holzgeistes erhaltenen chlorhaltigen Produkte sowie das Holzgeistchloral von Weidmann und Schweizer²⁾ und das Xylitchloral von Schweizer sind nach Staedeler Chlorsubstitutionsprodukte des Acetons, welche dem Acetongehalt des Holzgeistes ihre Entstehung verdanken. Durch Behandlung von reinem Holzgeist mit Chlor konnte er jene Produkte nicht erhalten.

Das bis dahin noch unbekannte Monochloraceton glaubte Riche³⁾ entdeckt zu haben, als er den elektrischen Strom durch eine Mischung von Aceton und Salzsäure gehen liess; er bekam ein bei 117° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,14 bei 14°; die beobachtete Dampfdichte wird zu 3,48 angegeben; die berechnete ist 3,2. Die Differenz wird dahin erklärt, dass die Verbindung sich schon bei der Versuchstemperatur etwas zersetzt.

Borsche und Fittig⁴⁾ äussern Zweifel, dass die von Riche dargestellte Substanz einfach gechlortes Aceton gewesen sei; sie sind der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton sich sofort Dichloraceton bildet und die entstehende Salzsäure in der Kälte vom überschüssigen Aceton absorbirt wird. Nach ihrer Angabe wird Chlorgas

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, 317.

2) Journ. f. pr. Chem. 23, 11.

3) Compt. rend. 49, 176 und Ann. d. Chem. u. Pharm. 112, 321.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 112.

so lange in gekühltes Aceton eingeleitet, bis dasselbe von mechanisch gebundenem Chlor gelbgrün gefärbt erscheint, und sodann die Salzsäure durch Erhitzen der Flüssigkeit am Rückflusskühler ausgetrieben. Auf diese Weise soll ein reines Dichloraceton entstehen, welches bei 120° siedet und einen angenehmen, ätherartigen Geruch besitzt.

Linnemann¹⁾ stellte dann nach Riche's Angaben nochmals das Monochloraceton (spec. Gew. zu 1,162 bei 16° gefunden) dar und widerlegte die von Borsche und Fittig geäußerte Ansicht, jenes Produkt könnte vielleicht das mit Monochloraceton isomere Epichlorhydrin sein, dadurch, dass er dasselbe durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Aceton zurückverwandelte.

In einer Arbeit: „Ueber einige vom Aceton abgeleitete Körper“ erwähnt Mulder²⁾, dass es ihm gelungen sei, Monochlor- und Monobromaceton durch direkte Chlorirung bzw. Bromirung von Aceton darzustellen.

Wroblewsky³⁾ konnte weder durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aceton noch durch direkte Chlorirung Monochloraceton erhalten; das Hauptprodukt war Dichloraceton.

Kriwaxin⁴⁾ chlorirte das Aceton nach der Angabe von Borsche und Fittig; ein constant bei 120° siedendes Produkt, wie dieselben angeben, konnte er nicht erhalten. Auf Grund der analytischen Resultate folgert Kriwaxin, dass beim Behandeln von Aceton mit Chlor ein complexes Gemenge entsteht, welches kein Dichloraceton enthält. Das gegen 120° siedende Produkt ist unreines Monochloraceton; die höher siedenden Antheile werden stets C-reicher und Cl-ärmer — vielleicht, wie Kriwaxin meint, durch Bildung

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, 170.

2) Zeitschrift f. Chem. 1868, 51.

3) „ „ „ 1868, 565.

4) „ „ „ 1871, 265 und Ber. d. d. chem. Ges. 4, 563.

von Condensationsprodukten des Acetons und Monochloracetons hervorgerufen.

Glutz und Fischer¹⁾ geben an, dass bei unvollständiger Chlorirung von reinem Aceton als Hauptprodukt Monochloracetone entsteht. Wird die Chlorirung nach der von Fittig angegebenen Methode bei Wasserbadhitze fortgesetzt, so soll Dichloracetone erhalten werden.

Bischoff²⁾ chlorirte das Aceton gemäss der Vorschrift von Borsche und Fittig, erhielt aber Monochloracetone, während nach deren Angaben Dichloracetone entstehen soll.

Mulder³⁾ ergänzt seine früheren Mittheilungen über die Chlorirung des Acetons. Wird Chlor bei gewöhnlicher Temperatur durch Aceton so lange geleitet, bis dasselbe durch im Ueberschuss vorhandenes Chlor gelb gefärbt erscheint, und das Rohprodukt mit Wasser und Marmor behandelt, um die Salzsäure zu neutralisiren, so wird Dichloracetone erhalten. Wird hingegen wenig Chlor durch Aceton geleitet und das Rohprodukt in gleicher Weise behandelt, so bekommt man Monochloracetone.

Theegarten⁴⁾ kam bezüglich der Darstellung des Dichloracetons zu demselben Resultat wie Mulder.

Barbaglia⁵⁾ leitet Chlor so lange in gekühltes Aceton, bis eine Gewichtszunahme um etwa zwei Drittel erfolgt ist; dann wird das Rohprodukt in kaltes Wasser gegossen, mit Marmor neutralisirt und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Die Fraktion von 117—121° hält Barbaglia auf Grund der Analyse für fast chemisch reines Monochloracetone. Ausserdem erhielt er aus der Fraktion von 140—170° wunderschöne, grosse Prismen, deren Schmelzpunkt bei 44° lag.

Schmelzpunkt und Analyse charakterisiren den Körper

1) Journal f. pr. Chem. N. F. 4, 52.

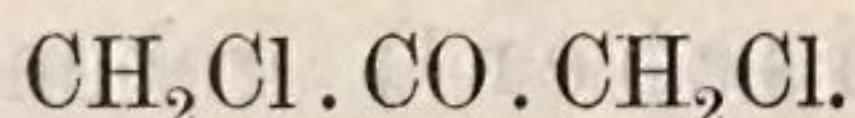
2) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 863.

3) „ „ „ „ „ 5, 1007.

4) „ „ „ „ „ 6, 897.

5) „ „ „ „ „ 7, 467.

als das von Markownikoff¹⁾ durch Oxydation von Dichlorhydrin erhaltene symmetrische Dichloraceton

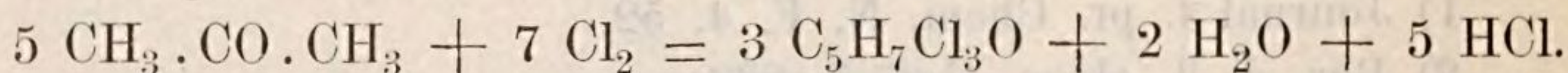


Auffallend ist Barbaglia's Angabe, dass die von ihm erhaltenen Krystalle geruchlos gewesen seien, während Markownikoff gerade das Gegentheil beobachtet hatte.

Bischoff²⁾ unterwirft sowohl absolutes wie methylalkoholhaltiges Aceton der Chlorirung; während früher das gewöhnliche Aceton reinstes Monochloraceton ergeben hatte, erhält er nun durch vollkommene Sättigung des absoluten Acetons mit Chlor in der Kälte fast vollständig reines Dichloraceton. Er erklärt den Unterschied bezüglich der erhaltenen Resultate dadurch, dass er, durch Farbenerscheinungen getäuscht, früher die Chlorirung des Acetons zu zeitig unterbrochen habe. Ein bei 132—135° siedendes Produkt hält er auf Grund des analytischen Ergebnisses für ein polymeres Dichloraceton. Durch weitere Einwirkung des Chlors erhält er aus reinem Aceton schliesslich Trichloraceton, aus gewöhnlichem hauptsächlich Quadrichloraceton.

Grabowsky³⁾ chlorirte trockenes, bei 56—57° siedendes Aceton zunächst in der Kälte, dann in der Wärme bei Wasserbadhitze. Ausser einer bei 120° siedenden Fraktion, welche er für Dichloraceton hält, gewann er eine fast farblose, an der Luft nicht dunkelnde Flüssigkeit vom Siedepunkt 186° und dem spec. Gew. 1,33 bei 29° C.

Auf Grund der Analyse, welche für $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}$ passende Zahlen ergab, nimmt er an, dass bei der Bildung dieses Produktes eine ähnliche Condensation stattgefunden habe, wie sie von A. Baeyer bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aceton beobachtet wurde, und giebt dieser Annahme durch folgende Gleichung Ausdruck:

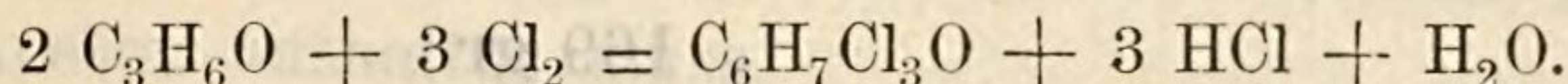


1) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1210.

2) „ „ „ „ „ 8, 1329.

3) „ „ „ „ „ 8, 1438.

Die dritte bei 205—210° siedende Fraktion, welche bei der Analyse zu der Formel $C_6H_7Cl_3O$ stimmende Zahlen ergab, bezeichnet Grabowsky als Trichlormesityloxyd und erklärt die Entstehung dieses Produktes durch die Gleichung:



Eine umfangreiche Untersuchung über die Chlorderivate des Acetons hat dann noch Ch. Cloëz¹⁾ veröffentlicht; er will die meisten der theoretisch möglichen Chlorsubstitutionsprodukte des Acetons durch direkte Chlorirung desselben erhalten haben.

Als ich im Sommer 1888 in Professor Wislicenus' Laboratorium in Leipzig das Monochloraceton zu besitzen wünschte, verfuhr ich behufs Darstellung desselben nach den Angaben von Barbaglia²⁾ und traf nur insofern eine Abänderung, als ich, um der Entstehung von Dichloraceton möglichst vorzubeugen, nicht wie Barbaglia bis zur Gewichtszunahme um zwei Drittel, sondern nur bis zu einer solchen um die Hälfte vom Gewicht des angewandten Acetons Chlor einleitete. Im Uebrigen verfuhr ich behufs Reinigung des chlorirten Produktes genau nach der von Barbaglia gegebenen Vorschrift und erhielt bei Anwendung von 300 gr nach sechsmaligem Fraktioniren von

110—117° 16 gr

117—118° 6 „

118—119° 8 „

119—120° 59 „

120—121° 9 „

121—125° 15 „

113 gr

1) Ann. d. chim. et d. phys. (6) 9, 145 und Ber. d. d. chem. Ges. 20, Ref. 48.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 467.

	113 gr
125—130°	20 „
130—175°	18 „
Rückstand	18 „
	169 gr

Die Chlorbestimmung der Fraktion 119—120° ergab 34,05 und 33,72 0/0, während Monochloraceton 38,38 0/0 verlangt. Aceton konnte dem analysirten Produkt unmöglich mehr beigemengt sein, denn das Rohprodukt war mit Wasserdampf destillirt worden und der Siedepunkt des Acetons liegt überdies um etwa 60° niedriger; es bleibt also nur die Annahme, dass dem Chloraceton ein chlorärmeres oder chlorfreies Produkt beigemengt ist, welches sich durch fraktionirte Destillation nicht von demselben trennen lässt. Da nun Aceton durch Salzsäuregas zu Mesityloxyd condensirt wird und da bei der Chlorirung des Acetons Salzsäuregas in grosser Menge sich bilden muss, so ist es ausserordentlich wahrscheinlich, dass neben dem chlorirten Aceton das Condensationsprodukt des Acetons — das Mesityloxyd — entsteht, welche beiden Körper, da der Siedepunktsunterschied nur 10° beträgt, durch fraktionirte Destillation nicht getrennt werden können.

Bereits Breuer und Zincke¹⁾ vermutheten, dass die bei der Darstellung des Acetolessigesters aus Chloraceton und essigsaurem Alkali als Nebenprodukt erhaltene, bei 125—135° siedende Flüssigkeit Mesityloxyd sei.

Vor Kurzem gelangte Tscherniac²⁾ zu dem Ergebniss, „dass das Monochloraceton, wie es nach Barbaglia erhalten wird, dem Verfahren welches für die Darstellung grösserer Mengen allein in Betracht gezogen werden kann, keine einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich complicirtes Gemisch ist.“

1) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 633.

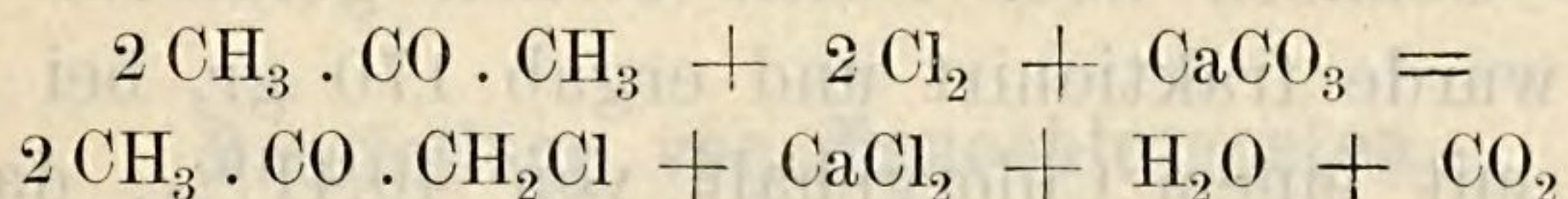
2) „ „ „ „ 25, 2631.

Tscherniac stellte fest, dass dem Monochloraceton eine Quantität Dichloraceton beigemengt ist, und er nimmt an, dass das Rohprodukt, um den durch das Dichloraceton bedingten höheren Chlorgehalt zu verdecken, eine gewisse Menge Aceton enthalten muss.

Nach meiner Ansicht dagegen muss eine gewisse Menge Dichloraceton vorhanden sein, um das durch die Anwesenheit von Mesityloxyd bedingte Deficit im Chlorgehalt auszugleichen. Diese Anschauung giebt auch eine Erklärung für die bisher so merkwürdige Thatsache, dass Emmerling und Wagner¹⁾ bei der Darstellung von Monobromaceton, wo die Nebenerscheinungen ja ganz dieselben sein müssen wie bei der bisherigen Darstellung von Monochloraceton, eine grössere Ausbeute erhielten, als die Theorie erforderte.

Die von Mulder²⁾ und Barbaglia³⁾ empfohlene Neutralisation der in dem Rohprodukt der Chlorirung enthaltenen Salzsäure durch Behandlung mit Marmor und Wasser kommt also zu spät; die Salzsäure hat bereits condensirend gewirkt. Soll die condensirende Wirkung derselben vermieden werden, so ist es nöthig sie möglichst rasch nach ihrer Entstehung zu entfernen; dies glaubte ich am zweckmässigsten dadurch erreichen zu können, dass ich die Chlorirung des Acetons bei Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels, z. B. Marmor, vornahm.

Die Gleichung:



erfordert auf 116 Theile Aceton 100 Theile Marmor. Ich wandte die doppelte Menge Aceton an, welches mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. In diese

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 204, 29.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 1007.

3) „ „ „ „ „ 7, 467.

Mischung wurde ohne Kühlung Chlor eingeleitet; es fand starke Erwärmung statt, der Kolben wurde deshalb durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Die Chlorirung wurde so lange fortgesetzt, bis fast aller Marmor verschwunden war; dann wurden noch einige Marmorstücke zugesetzt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Die obere ölige Schicht wurde nunmehr abgehoben und fraktionirt. Der bei $118-119^{\circ}$ siedende Antheil ergab 42,67 und 43,34 % Cl; es war also ein Gemenge von etwa 73 % Mono- und 27 % Dichloraceton entstanden.

Bei einem zweiten Versuch wurden dieselben Mischungsverhältnisse angewandt, der Kolben aber, in welchem die Chlorirung stattfand, durch Kältemischung gekühlt. Das Chlor wirkte auf das mit Wasser verdünnte Aceton in der Kälte auch im Sonnenlicht nur träge ein, weshalb der Kolben öfter aus der Kältemischung entfernt und erst nach Entfärbung der Flüssigkeit wieder in dieselbe eingestellt wurde. Der bei $118-119^{\circ}$ siedende Antheil ergab 41,9 % Cl.

Bei einem weiteren Versuch wurden 300 gr Aceton mit nur 100 gr Wasser gemischt und in diese Mischung, welcher 200 gr gesiebter Marmor zugesetzt worden waren, unter Eiskühlung Chlor eingeleitet; im Verlauf der Chlorirung wurden, sobald Chlorcalcium sich krystallinisch abschied, noch 50 gr Wasser zugesetzt. Am Abend, wenn die Gewichtszunahme etwa 150 gr betrug, wurden noch 150 gr Wasser zugegeben und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Die ölige Schicht wurde fraktionirt und ergab 170 gr, bei $118-119^{\circ}$ siedend, mit einem Chlorgehalt von 40,41 %; daraus lässt sich ein Gemisch von 87,5 % Mono- und 12,5 % Dichloraceton berechnen.

Schliesslich wurden 300 gr Aceton bei Gegenwart von Marmor aber ohne Wasserzusatz chlorirt. Der Kolben wurde durch Kältemischung gut gekühlt; trotzdem stieg die Temperatur meist bis $+10^{\circ}$. Die Chlorirung wurde zeitig unterbrochen; das durch Wasser abgeschiedene Oel wurde frak-

tionirt. Neben etwa 150 gr wiedergewonnenen Acetons wurden 50 gr vom Siedepunkt 118—119° erhalten; die Chlorbestimmung ergab 39,12 und 39,08 % Cl, woraus sich ein Gemisch von 95,7 % Mono- und 4,3 % Dichloraceton berechnet.

Aus diesen Versuchen geht bereits hervor, dass, um Monochloraceton zu erhalten, die Chlorirung nicht so weit geführt werden darf, bis alles Aceton verbraucht ist, sondern dass dieselbe unterbrochen werden muss, wenn das Aceton noch in grossem Ueberschuss vorhanden ist, dass ein Zusatz von Wasser an und für sich ohne Einfluss auf die Chlorirung des Acetons ist, dass eine zu starke Verdünnung aber hemmend auf die Chlorirung wirkt; die Substitution findet alsdann in der Kälte nicht oder wenigstens nur sehr langsam statt.

Nach häufig unterbrochenen, aber immer wieder aufgenommenen Versuchen gelang es mir im Frühjahr 1891 im Universitätslaboratorium zu Rostock ein leicht ausführbares Verfahren zu finden, welches die Darstellung von reinem Monochloraceton ermöglicht.

Dasselbe Verfahren giebt die Grundlage für die bequeme Darstellung von Pentachloraceton.

Als Nebenprodukt entsteht bei Einhaltung gewisser Bedingungen symmetrisches Dichloraceton.

Darstellung von Monochloraceton.

Als Chlorirungsgefäss habe ich eine mehrfach tubulirte Woulff'sche Flasche benutzt. Mittelt Stopfen werden in die Tuben eingesetzt

Chlorzuleitungsrohr

Thermometer

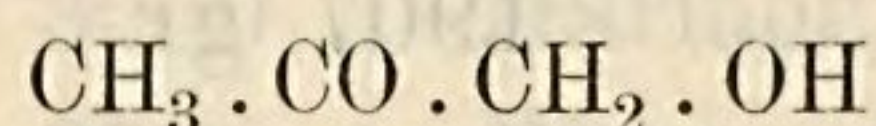
Tropftrichter

Vorstoss für einen Rückflusskühler.

Die Flasche wird beschickt mit Marmor (1 Gew.-Theil) und Aceton (4 Gew.-Theile) vom Siedepunkt $56-58^{\circ}$ und in ein Kühlgefäss eingestellt, welches für continuirlichen Wasserzu- und abfluss eingerichtet ist. Man leitet nun einen nicht zu starken Chlorstrom ein und lässt allmählig Wasser ($2\frac{1}{2}$ Gew.-Theile) zutropfen, um das entstehende Chlorcalcium in Lösung zu bringen. Es ist keinesfalls angängig, die gesammte Menge Wasser von vornherein auf einmal zuzusetzen; das Chlor wird dann, besonders bei starker Abkühlung, lange Zeit absorbirt, ohne dass Kohlensäureentwicklung stattfindet. Lässt man nachher das Gefäss einige Zeit stehen, so tritt die Reaktion plötzlich von selbst ein, und es ist mir bei einer solchen Gelegenheit einmal vorgekommen, dass der grösste Theil der chlorirten Mischung in Folge der stürmischen Kohlensäureentwicklung herausgeschleudert wurde. Hat man ja einmal zu viel Wasser zugegeben, was an der durch Chlor bewirkten Gelbfärbung erkennbar ist, so stellt man das Kühlwasser ab; nach kurzer Zeit steigt im Chlorirungsapparat die Temperatur und bei etwa 25° tritt Entfärbung ein. Bei meinen Versuchen betrug die Temperatur im Durchschnitt 10 bis 15° ; sie kann indess bis 25 und 30° ansteigen; bei dieser Temperatur findet stets glatte Substitution statt, auch wenn aus Versehen zu viel Wasser zugegeben wurde.

Der Chlorstrom wird abgestellt, wenn nur noch wenige Stücke Marmor vorhanden sind; dann lässt man das Chlorirungsprodukt bei mässiger Wärme — etwa 40° — während einiger Stunden stehen, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Während dieser Zeit ist darauf zu achten, dass immer noch Marmor in der Flasche vorhanden ist; sollte er nahezu aufgebraucht sein, so gibt man noch einige Stücke zu dem Chlorirungsprodukt. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung werden die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt; die obere enthält das Monochloraceton nebst überschüssigem Aceton, die untere, im wesentlichen eine concentrirte Chlorcalciumlösung, nur sehr wenig Monochloraceton

und den kleineren Theil des unverbrauchten Acetons. Ausdrücklich sei bemerkt, dass es nöthig ist, von dem unverbrauchten Marmor erst abzugliessen, die Schichten zu trennen und dann zu fraktioniren. Wollte man das Rohprodukt der Chlorirung direkt destilliren, so würde ein Verlust an Monochloraceton stattfinden, weil dasselbe durch andauerndes Erhitzen mit Wasser und Marmor in Acetol



verwandelt wird.

Das beim Fraktioniren von 118—120° siedende Produkt ist ein fast absolut reines Monochloraceton; das spec. Gewicht desselben wurde zu 1,154 bei 15° gefunden.

Der berechnete Chlorgehalt beträgt 38,38 %. Die nachstehenden Analysen wurden mit dem Material von vier Operationen angestellt:

				Gefunden:	Spec.-Gew.:
1)	0,1693 gr	gaben	0,2627 gr AgCl	38,39 %	1,167 bei 8°
	0,2958 "	"	0,4597 " "	38,44 "	1,154 " 15°
2)	0,3468 "	"	0,5422 " "	38,68 "	1,174 " 8°
	0,2208 "	"	0,3438 " "	38,52 "	
3)	0,2276 "	"	0,3547 " "	38,55 "	1,165 " 11°
	0,3558 "	"	0,5541 " "	38,53 "	
4)	0,2391 "	"	0,3732 " "	38,61 "	1,16 " 12°
	0,2250 "	"	0,3513 " "	38,63 "	

Mittel 38,54 %.

Bei Anwendung von 4200 gr wurden, nachdem der grösste Theil des unangegriffenen Acetons am Hempel-schen¹⁾ Perlenaufsatz abdestillirt und der Rückstand durch zweimaliges Waschen mit wenig Wasser von einer geringen Menge gelösten Chlorcalciums befreit worden war, durch zweimalige Fraktionirung erhalten:

1) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 20, 502.

		I	II
	bis 80°	207 gr	322 gr
80	„ 110°	278 „	100 „
110	„ 117°	244 „	51 „
117	„ 118,5°	160 „	219 „
118,5	„ 120°	840 „	1100 „
120	„ 125°	178 „	31 „
		1907 gr	1823 gr.

Aus dem bei 80—110° siedenden Antheil der ersten Fraktionirung hatte sich eine beträchtliche Quantität Wasser abgeschieden, welches vor der zweiten Destillation durch Trennung im Scheidetrichter entfernt wurde.

Für die Reinheit des so dargestellten Monochloracetons spricht am besten der Umstand, dass durch Umsetzung mit salicylsaurem Natrium etwa 95 % der berechneten Menge Salicylsäureacetolester erhalten wurden.

Während das nach Barbaglia's Vorschrift bereitete Chloraceton beim Stehen in verschlossenem Gefäss nach kurzer Zeit dunkle Färbung annimmt, bleibt das nach meiner Beschreibung dargestellte Monochloraceton beim Stehen in mit Glasstopfen verschlossenem Gefäss auch nach Monaten vollkommen ungefärbt.

Darstellung von symmetrischem (s-) Dichloraceton.

Gelegentlich der Beschreibung der Darstellung von s-Dichloraceton durch Oxydation von s-Dichlorhydrin sagt Markownikoff¹⁾, dass jener Körper durch Einwirkung von Chlor auf Aceton nicht habe dargestellt werden können.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, hat Barbaglia beobachtet, dass bei der direkten Chlorirung des Acetons aus der bei 140—170° siedenden Fraktion sich Krystalle abschieden, welche nach Krystallform, Schmelz-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 208, 355.

punkt und Analyse sicherlich *s*-Dichloraceton gewesen sind; unerklärlich bleibt nur die Angabe von Barbaglia, dass die Krystalle geruchlos gewesen sein sollen.

Bei einer Chlorirung, welche ich in Angriff nahm, um höher chlorirte Substitutionsprodukte des Acetons zu erhalten, wandte ich folgende Mengenverhältnisse an:

2000 gr Aceton,
3000 „ Marmor,
3500 „ Wasser.

Die Chlorirung fand an einem vor der Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen geschützten Orte statt. Das Wasser wurde allmählig zugegeben. Im Anfang wurde gekühlt; späterhin war die bei der Chlorirung stattfindende Wärmeentwicklung nicht mehr so bedeutend, so dass Abkühlung entbehrlich wurde. Die Temperatur im Chlorirungsapparat, welcher im übrigen ebenso angeordnet war, wie er bei der Darstellung von Monochloraceton beschrieben wurde, betrug etwa 25 bis 30°. Es wurde so lange Chlor eingeleitet, bis der Marmor nahezu verbraucht war und das Chlor nicht mehr glatt absorbiert wurde, was an der bleibenden Gelbfärbung kenntlich war.

Die Menge des erhaltenen Rohöles betrug 3370 gr und nach zweimaligem Waschen mit wenig Wasser 3280 gr. Dasselbe wurde aus einem Rundkolben, welcher im Sandbade erhitzt wurde und auf welchen eine mit zwei Kugeln versehene Siederöhre aufgesetzt war, der fraktionirten Destillation unterworfen.

Bei der Fraktionirung I wurde nur bis 120° destillirt; aus den von 90—115° siedenden Antheilen wurden 62 gr Wasser abgeschieden. Bei der Fraktionirung II wurde, sobald die Siedetemperatur 119° erreicht war, der Rückstand von I mitfraktionirt. Bei den Fraktionirungen III bis VI wurde der Vorlauf und bei den Fraktionirungen V und VI der Nachlauf des bei 118—119° siedenden Antheiles der Destillation unterworfen.

	I	II	III	IV	V	VI
bis 90°	227 gr	191 gr	109 gr	108 gr	115 gr	119 gr
90—100°	132 „	26 „	19 „	15 „	17 „	5 „
100—115°	250 „	173 „	96 „	61 „	44 „	37 „
115—117°	183 „	210 „	103 „	66 „	28 „	35 „
117—118°	207 „	473 „	161 „	67 „	40 „	45 „
118—119°	632 „	1220 „	1684 „	1841 „	2122 „	2400 „
119—120°	535 „	45 „			238 „	17 „
120—125°		168 „			72 „	7 „
125—130°		142 „			10 „	10 „
130—140°		59 „			11 „	11 „
140—150°		88 „			2 „	2 „
150—160°	1102 „	67 „			— „	—
160—167°		42 „			54 „	54 „
167—172°		271 „			335 „	335 „
172—174°		23 „			23 „	23 „
	3268 gr	3198 gr			3111 gr	3100 gr
minus H ₂ O	62 „					
	3206 gr					

Das bei 118—119° siedende Hauptprodukt wurde analysirt:

I) 0,4443 gr gaben 0,9037 gr AgCl.

II) 0,3861 „ „ 0,7764 „ „

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₃ H ₅ ClO	C ₃ H ₄ Cl ₂ O	I	II
Cl	38,38	55,9	50,32	49,75.

Demnach waren in dem analysirten Produkt neben 33,5 % Monochloraceton etwa 66,5 % unsymmetrisches Dichloraceton enthalten.

Die Fraktion 167—172° erstarrte im Eisschrank nach kurzer Zeit fast vollständig zu einem Krystallbrei; der geringe, flüssig gebliebene Antheil wurde abgegossen und die zurückbleibenden Krystalle nochmals destillirt. Der Siede-

punkt liegt nunmehr bei 169—171°. Der Körper erstarrt schon im Kühlrohr und bildet schöne, grosse tafelförmige Krystalle, welche bei 44° schmelzen.

I) 0,4105 gr gaben 0,9283 gr AgCl.

II) 0,3895 „ „ 0,8754 „ „

Berechnet für

Gefunden

$C_3H_4Cl_2O$

I

II

Cl 55,90

55,95

55,60

Schmelzpunkt, Krystallform, Chlorgehalt und Geruch charakterisiren den Körper als das

symmetrische Dichloraceton.

Es waren also neben einem Gemenge von etwa 90% Mono- und Dichloraceton etwa 10% s-Dichloraceton entstanden.

Auch ich möchte wie Markownikoff nicht verabsäumen darauf aufmerksam zu machen, dass bei dem Arbeiten mit diesem Körper Vorsicht geboten ist. Die Schleimhäute werden von dem Dampf des s-Dichloracetons äusserst heftig angegriffen.

Darstellung von Pentachloraceton.

Zur weiteren Chlorirung kann man sowohl das reine Monochloraceton als auch das vorhergehend beschriebene Gemisch von Mono- und Dichloraceton verwenden. Leitet man in ersteres einen raschen Chlorstrom ein, so tritt Erwärmung bis auf 90° ein.

Etwa 400 gr des Gemenges von Mono- und Dichloraceton wurden in einem mit langem Luftkühlrohr versehenen Kolben im direkten Sonnenlicht mit trockenem Chlor behandelt; anfangs tritt Selbsterwärmung ein; späterhin wird die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen des Kolbens im siedenden Wasserbade unterstützt. Die Chlorirung wurde unterbrochen, wenn anscheinend kein Chlor mehr aufgenommen wurde. Das Rohprodukt ergab bei der Destillation:

Spec. Gew. bei 15°.

150—190°	116 gr	1,58
190—195°	193 „	1,69
195—198°	120 „	1,70
198—202°	53 „	1,72
202—210°	62 „	1,73.

Der bei 190—195° siedende Antheil ist der Analyse gemäss nahezu reines Pentachloraceton.

I) 0,2853 gr gaben 0,892 gr AgCl.

II) 0,4117 „ „ 1,287 „ „

Berechnet für

Gefunden

 C_3HCl_5O

I

II

Cl 77,00

77,35

77,34.

Das spec. Gew. wurde zu 1,69 bei 15° gefunden, also nur wenig höher, als Plantamour für das durch Einwirkung von Chlor auf Citronensäure erhaltene und bei 190° siedende Produkt angiebt, dessen spec. Gew. 1,66 betrug. Wenn daher Ch. Cloëz¹⁾ für sein durch direkte Chlorirung erhaltenes Pentachloraceton das spec. Gew. 1,576 angiebt, so kann er unmöglich ein reines Produkt in Händen gehabt haben.

Der Geruch des Pentachloracetons ist ähnlich dem des Chlorals.

26 ccm dieses Pentachloracetons gaben, mit verdünntem Alkali geschüttelt, 13,5 (ber. 15,2) ccm einer Flüssigkeit, welche nach Siedepunkt und Geruch nur Chloroform sein konnte.

Das Pentachloraceton ist ein ausserordentlich geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Dichloracetamiden. Zu einer Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure, welche sich in einem Scheidetrichter befindet, giebt man etwas weniger als die berechnete Menge Pentachloraceton und schüttelt das Gemisch

1) Ann. d. chim. et d. phys. (6) 9, 189.

tüchtig; die eintretende Reaktion giebt sich durch Erwärmung kund; sobald der chloralähnliche Geruch verschwunden ist, wird die untere Schicht, eine Lösung von Dichloracetanilid in Chloroform, in eine flache Schale abgelassen; nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt Dichloracetanilid, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 121° erhalten wird; die Ausbeute ist eine nahezu quantitative.

0,3892 gr gaben 0,5452 gr AgCl.

Berechnet für

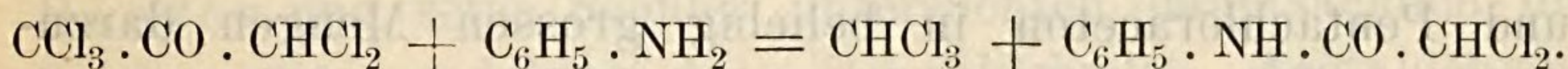
$C_8H_7Cl_2NO$

Cl 34,80

Gefunden

34,65

Die Umsetzung zwischen Anilin und Pentachloraceton findet im Sinne der Gleichung statt:



Die Chlorbestimmung der Fraktion $202-210^{\circ}$ ergab folgendes Resultat:

I) 0,2493 gr gaben 0,7886 gr AgCl.

II) 0,2890 „ „ 0,9163 „ „

Berechnet für

C_3HCl_5O C_3Cl_6O

Cl 77,00 80,38

Gefunden

I II

78,26 78,44

Der Analyse gemäss stellt also die bei $202-210^{\circ}$ siedende Fraktion ein Gemisch von etwa 60% Penta- und 40% Hexachloraceton dar. Das aus diesem Produkt erhaltene chloresubstituirte Acetanilid schmilzt unscharf bei $83-85^{\circ}$.

0,355 gr gaben 0,5828 gr AgCl.

Berechnet für

$C_8H_7Cl_2NO$ $C_8H_6Cl_3NO$

Cl 34,80 44,65

Gefunden

40,62.

Zusammenfassung.

1) Die bisherigen Angaben über Chlorsubstitutionsprodukte des Acetons sind, soweit dieselben durch directe Chlorirung des Acetons dargestellt wurden, zum grössten Theil unrichtig, weil neben den chlorirten Acetonen auch Condensationsprodukte des Acetons und Chlorsubstitutionsprodukte der letzteren entstehen, welche durch fraktionirte Destillation nicht von einander getrennt werden können.

Die auch in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (III. Auflage) erwähnten polymeren Dichloracetone existiren nicht.

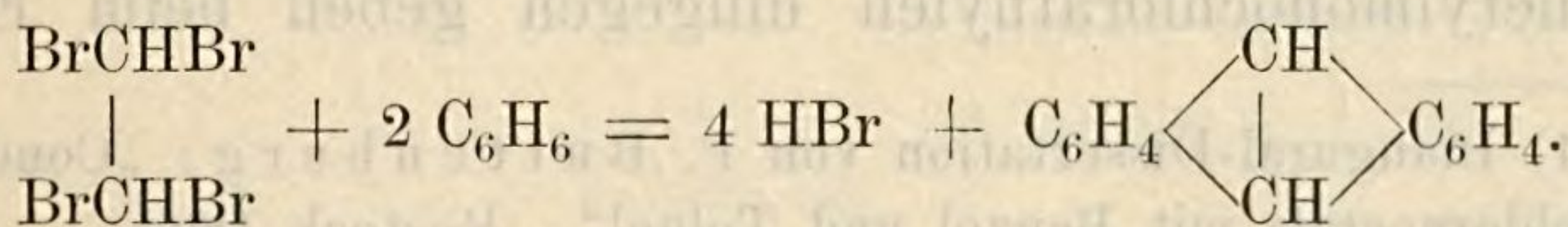
2) Durch Chlorirung des Acetons bei Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels gelingt es leicht reines Mono- und Pentachloraceton in beliebig grossen Mengen darzustellen. Bei Einhaltung gewisser Bedingungen lässt sich auch symmetrisches Dichloraceton erhalten.

3) Pentachloraceton ist ein geeignetes Material zur Darstellung von Derivaten der Dichloressigsäure.

Synthesen mit Dichloracetal.

Im Jahre 1872 entdeckte A. Baeyer die Fähigkeit der Aldehyde, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluss eines wasserentziehenden Mittels, am besten der concentrirten oder mit Eisessig verdünnten Schwefelsäure, zu hochmolekularen Verbindungen vereinigen zu lassen. Baeyer und seine Schüler untersuchten hauptsächlich die Condensationsprodukte des Formaldehyds, Acetaldehyds, Monochloraldehyds und insbesondere des Chlorals mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Nur vorübergehend erwähnt Baeyer¹⁾ das Condensationsprodukt des Dichloracetals mit Benzol.

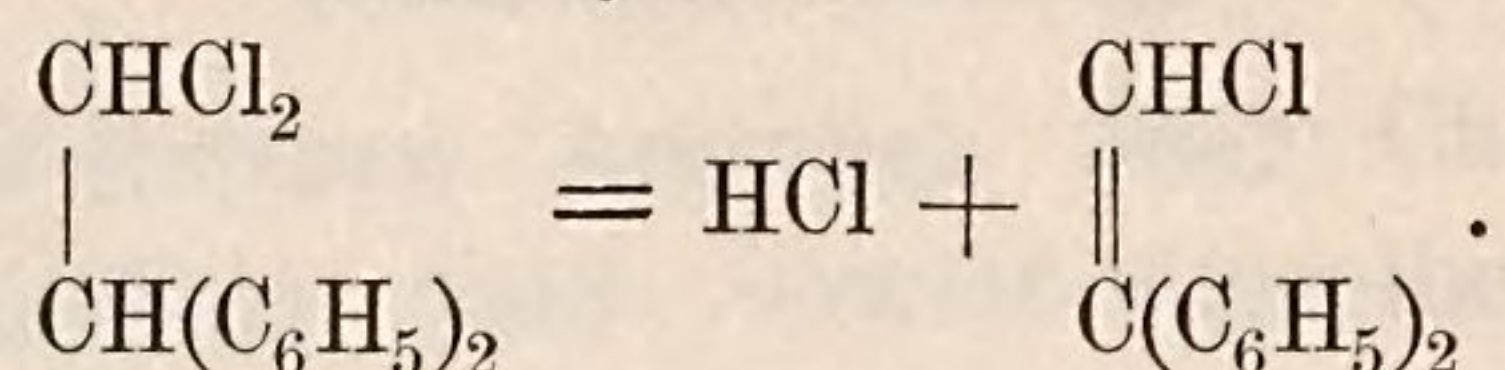
Nachdem es mir nun gelungen war, Dichloracetal zu einer leicht zugänglichen Substanz zu machen, beschloss ich die Condensation desselben mit Benzol und dessen Abkömmlingen einem erneuten Studium zu unterziehen, indem ich vermuthete, dass es möglich sein würde, das Condensationsprodukt aus Dichloraldehyd und Benzol in Anthracen zu verwandeln, ähnlich wie es Anschütz gelungen ist, Acetylen-tetrabromid und Benzol mit Hülfe von Aluminiumchlorid zu Anthracen zu condensiren nach der Gleichung



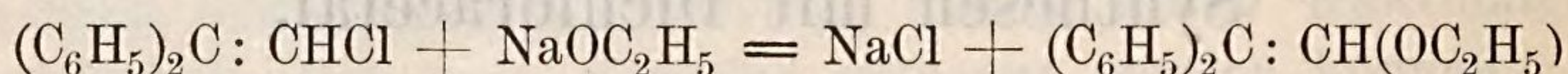
1) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 223.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 235, 165.

Diphenyldichloräthan giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali Diphenylmonochloräthylen

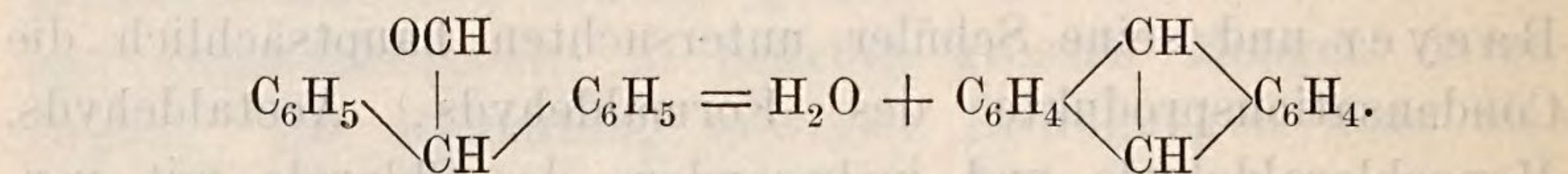


Dieses Diphenylmonochloräthylen musste sich durch Erhitzen mit alkoholischem Natriumäthylat in den entsprechenden Vinyläther umwandeln lassen nach der Gleichung



und der Diphenylvinyläther musste sich leicht in Alkohol und Diphenylacetaldehyd spalten lassen.

Den Diphenylacetaldehyd schliesslich hoffte ich durch Schwefelsäure zu Anthracen condensiren zu können im Sinne der Gleichung



Die specielle Ausführung der Versuche, welche im W.-S. 1891/92 und im S.-S. 1892 im chemischen Institut der Universität Rostock angestellt wurden, übernahmen die Herren P. Buttenberg¹⁾ und H. Wiechell²⁾; ersterer untersuchte die Condensationsprodukte des Dichloracetals mit Benzol und Toluol, letzterer diejenigen mit Anisol und Phenetol.

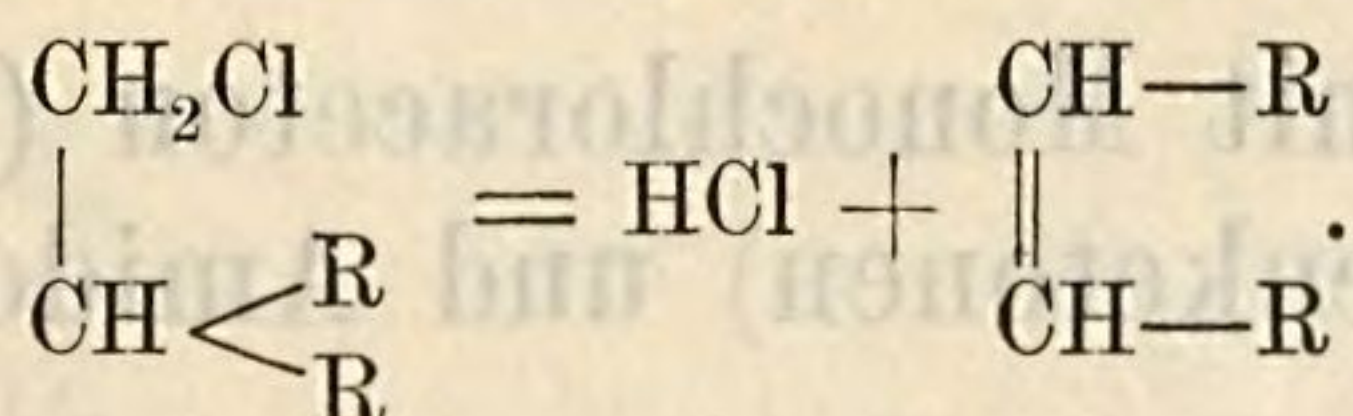
Das gewünschte Resultat, eine neue Synthese für Anthracen und dessen Substitutionsprodukte, ist bisher nicht erreicht worden. Beim Erhitzen von Diphenylmonochloräthylen mit Natriumalkoholat entsteht als Hauptprodukt der Vinyläther, als Nebenprodukt Tolan. Ditolyl-, Dianisyl- und Diphenetylmonochloräthylen hingegen geben beim Erhitzen

1) Inaugural-Dissertation von P. Buttenberg: „Condensation des Dichloracetals mit Benzol und Toluol“. Rostock 1892.

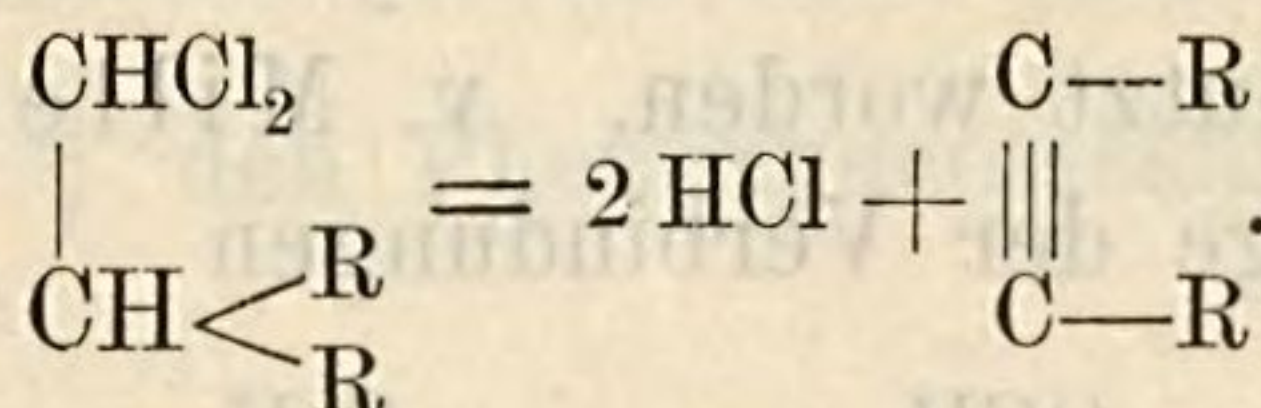
2) „Condensation von Dichloracetal mit Anisol und Phenetol“, zur Zeit von H. Wiechell als Inaugural-Dissertation der philos. Fak. d. Univ. Rostock vorgelegt.

mit Natriumalkoholat überhaupt keinen Vinyläther mehr, sondern nur die entsprechenden Tolanderivate.

Die Condensationsprodukte des Monochloraldehyds mit aromatischen Kohlenwasserstoffen liefern, wie Hepp¹⁾ gefunden hat, bei der trockenen Destillation Stilbene im Sinne der Gleichung



Eine ähnliche Umwandlung erleiden nun die Condensationsprodukte des Dichloraldehyds durch Erhitzen mit Alkali, indem unter Abspaltung von 2 Molekülen HCl Tolane entstehen.

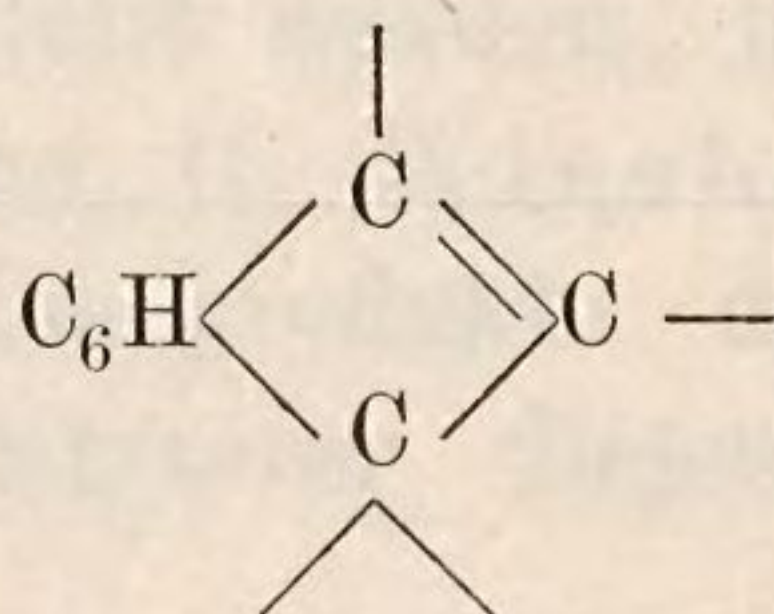
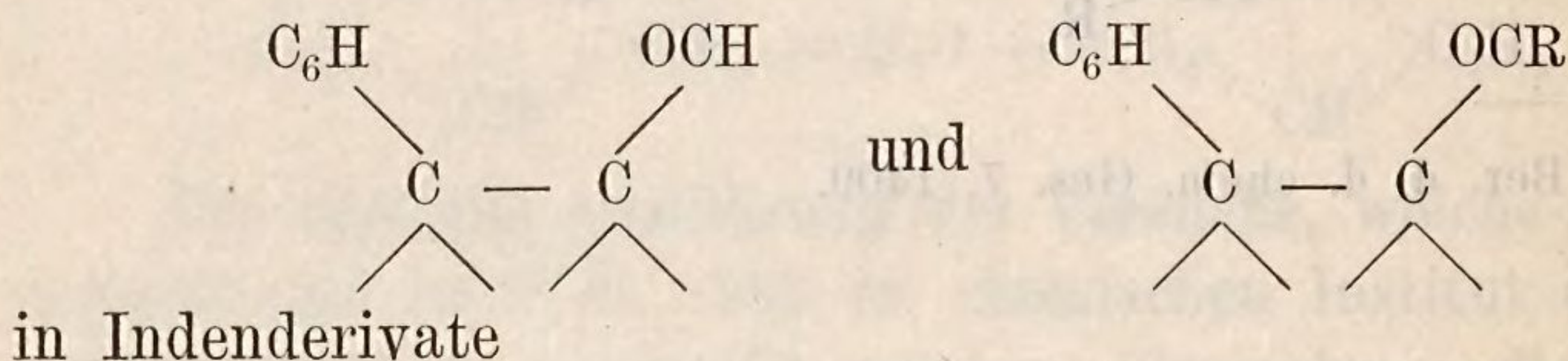


1) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1409.

Synthesen mit Monochloraceton (bezw. Monohalogenketonen) und Amidoacetal.

I. Synthese von Isocumarinderivaten.¹⁾

Aldehyde, Ketone und deren Derivate sind im Laufe der letzten Jahre mehrfach zur Synthese von ringförmigen Verbindungen benutzt worden. v. Miller²⁾ und Roser³⁾ haben Abkömmlinge der Verbindungen



umgewandelt.

Eine Synthe von Cumarin und Derivaten desselben ist von v. Pechmann⁴⁾ entdeckt worden, welcher Formyllessigsäure und Acetessigsäure mit Phenolen condensirte im Sinne der Gleichung

1) Vorläufige Mittheilung:

Ber. d. d. chem. Ges. 26, 419.

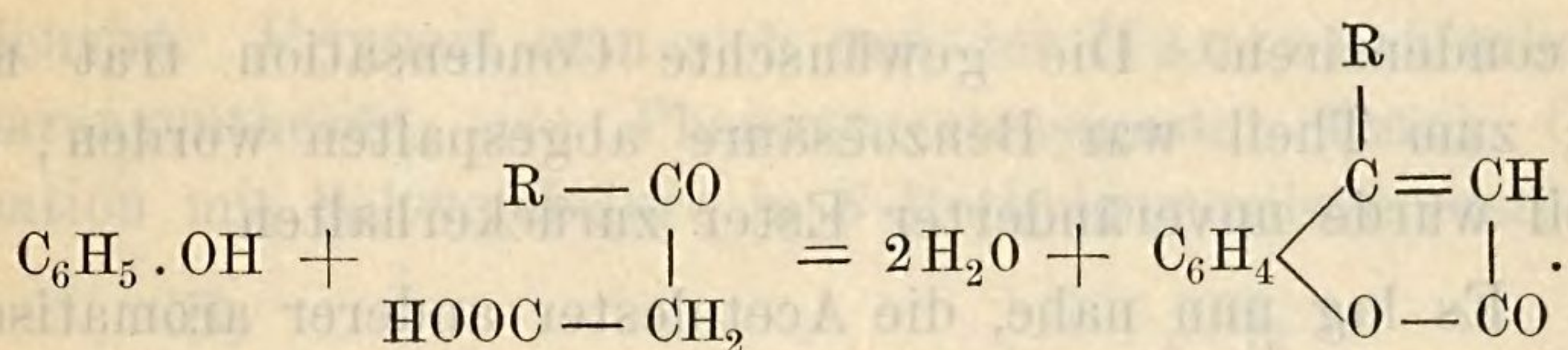
2) " " " " " 22, 1830.

" " " " " 23, 1883.

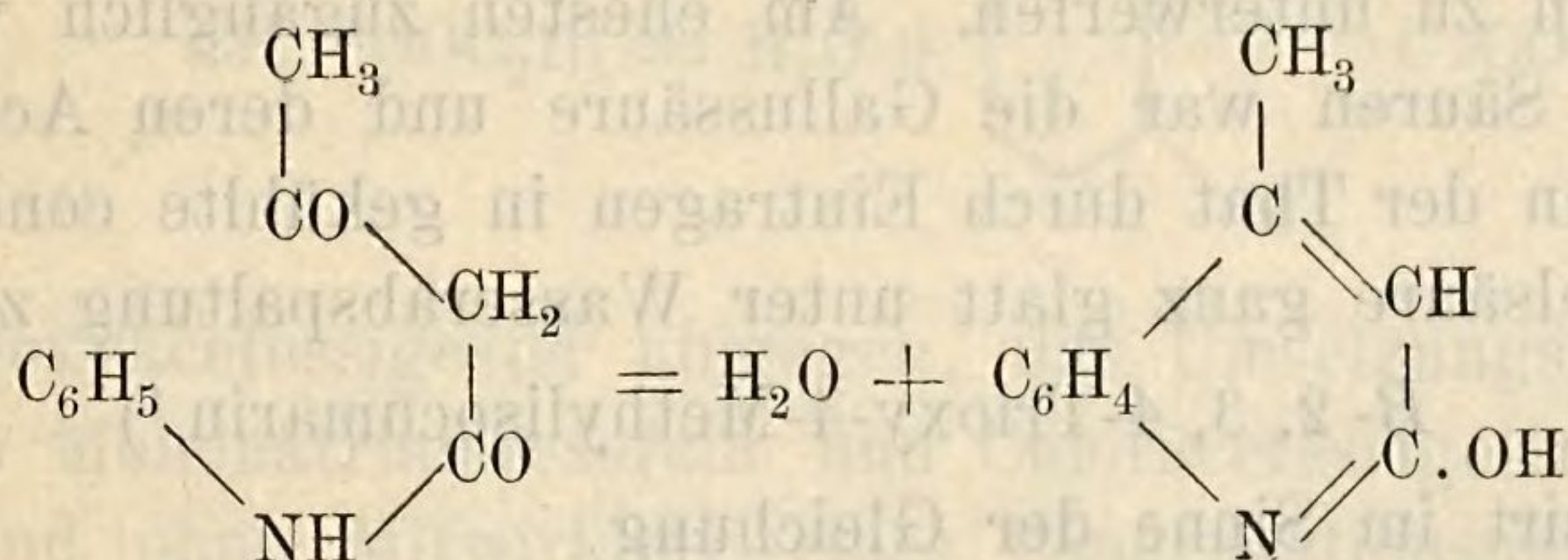
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 247, 157.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.

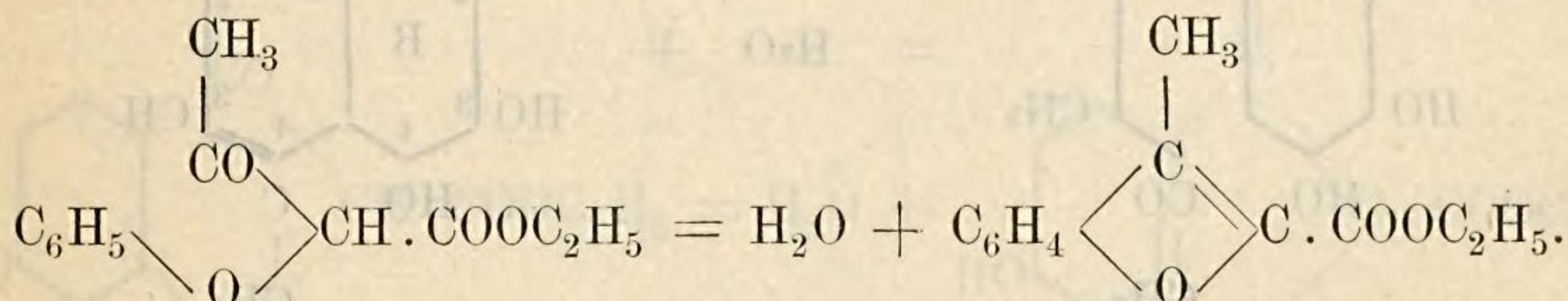
" " " " " 17, 2126 und 2187.



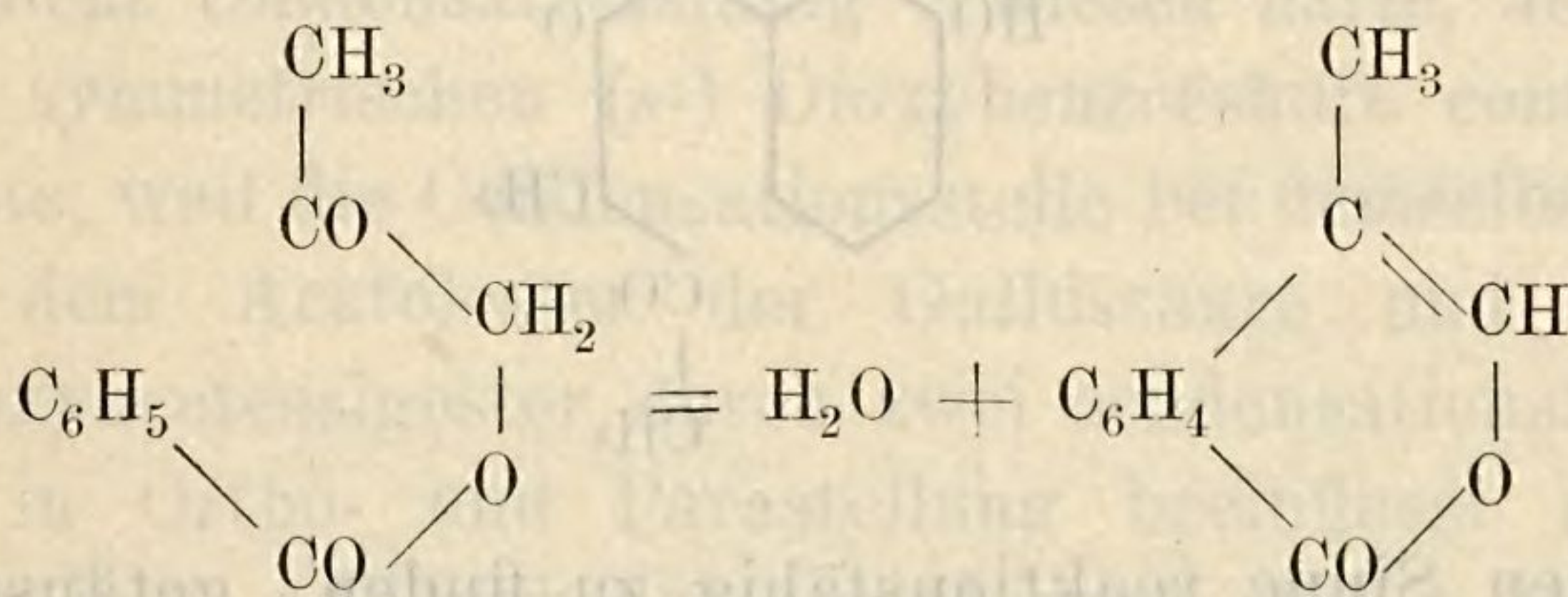
Knorr¹⁾ condensirte das Acetessiganilid zu Py 2-Oxy-lepidin



und Hantzsch²⁾ den Phenoxyacetessigester zu β -Methyl-cumarilsäureester



Analog den beiden letzterwähnten Synthesen versuchte ich, ausgehend von dem jetzt leicht darstellbaren reinen Monochloraceton, den Benzoëster des Acetols durch concentrirte Schwefelsäure zu 4-Methylisocumarin³⁾



1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 236, 83.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1291.

3) Nomenklatur nach

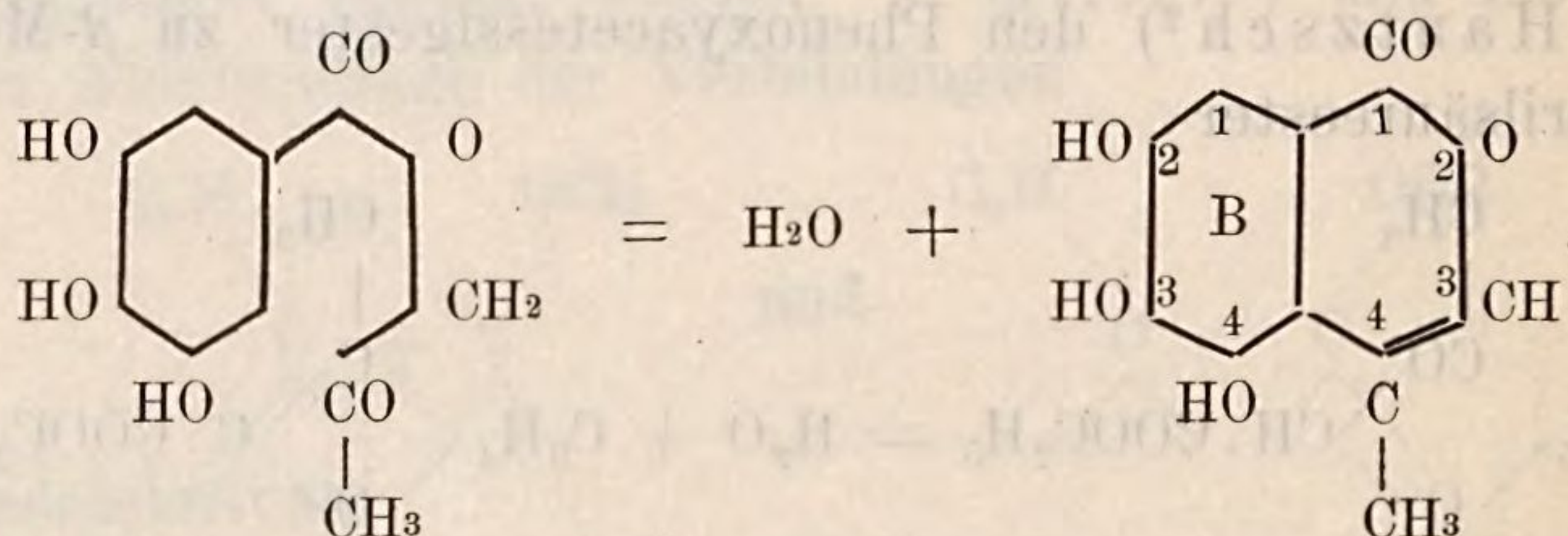
Bamberger: Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1138.

Gabriel: " " " " " 25, 3564.

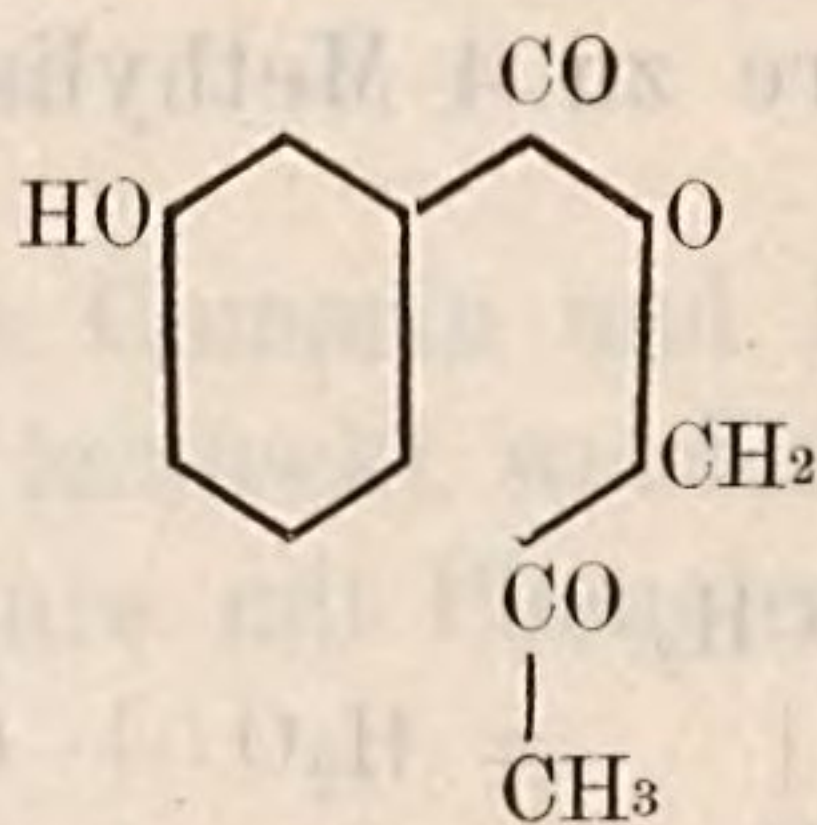
zu condensiren. Die gewünschte Condensation trat nicht ein; zum Theil war Benzoësäure abgespalten worden, zum Theil wurde unveränderter Ester zurückerhalten.

Es lag nun nahe, die Acetolester anderer aromatischen Säuren, welche im Benzolkern condensationsfördernde Gruppen, wie Hydroxyl oder Alkyloxyl, enthalten, der beabsichtigten Reaktion zu unterwerfen. Am ehesten zugänglich von derartigen Säuren war die Gallussäure und deren Acetolester wurde in der That durch Eintragen in gekühlte concentrirte Schwefelsäure ganz glatt unter Wasserabspaltung zu

B-2, 3, 4-Trioxo-4-Methylisocumarin¹⁾
condensirt im Sinne der Gleichung



Wider Erwarten fand ich mich in der Hoffnung, den Acetolester der *m*-Oxybenzoësäure



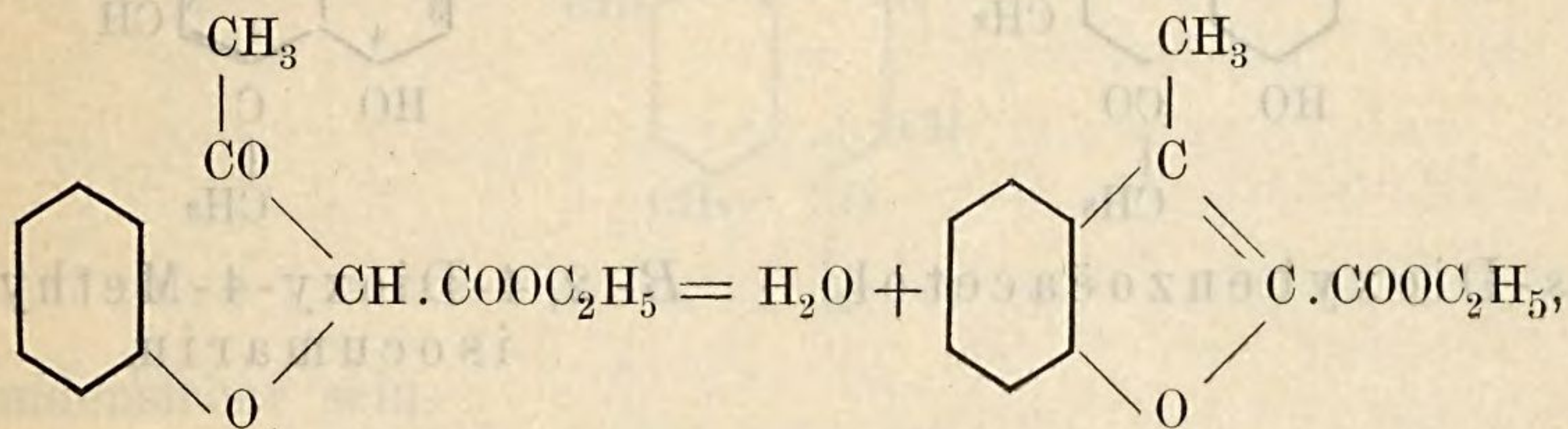
im gleichen Sinne reaktionsfähig zu finden, getäuscht; derselbe wird ebenso wie Benzoëacetol durch Schwefelsäure nicht

1) Nomenklatur nach

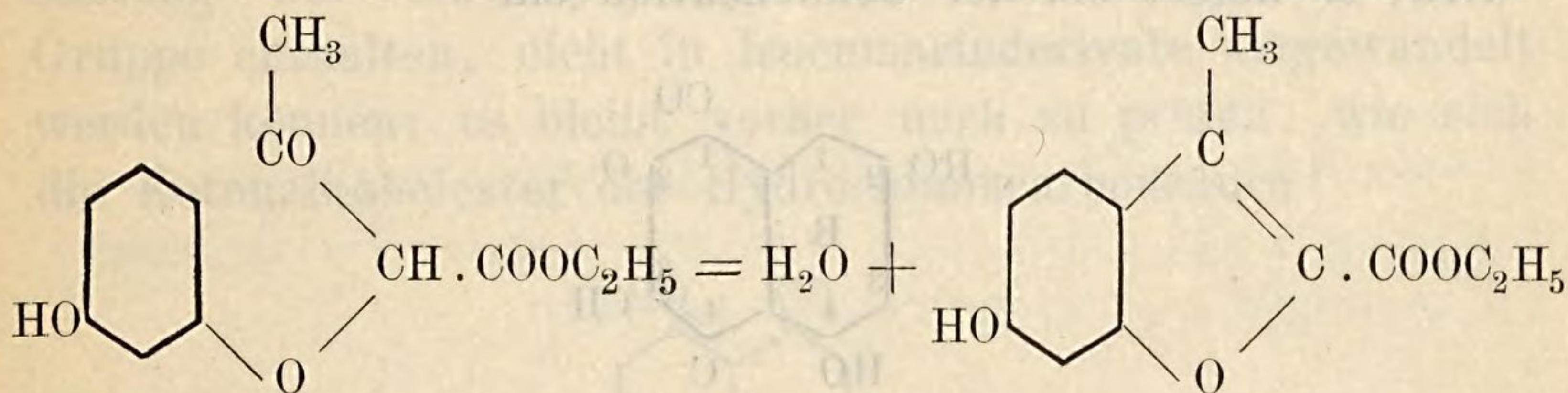
v. Baeyer: Ber. d. d. chem. Ges. 17, 960.

Gabriel: " " " " " 25, 3564.

condensirt. Erinnert man sich nun der Hantzsch'schen¹⁾ Cumaronsynthesen, wo Phenoxyacetessigester durch Condensation mit Schwefelsäure in β -Methylcumarilsäureester

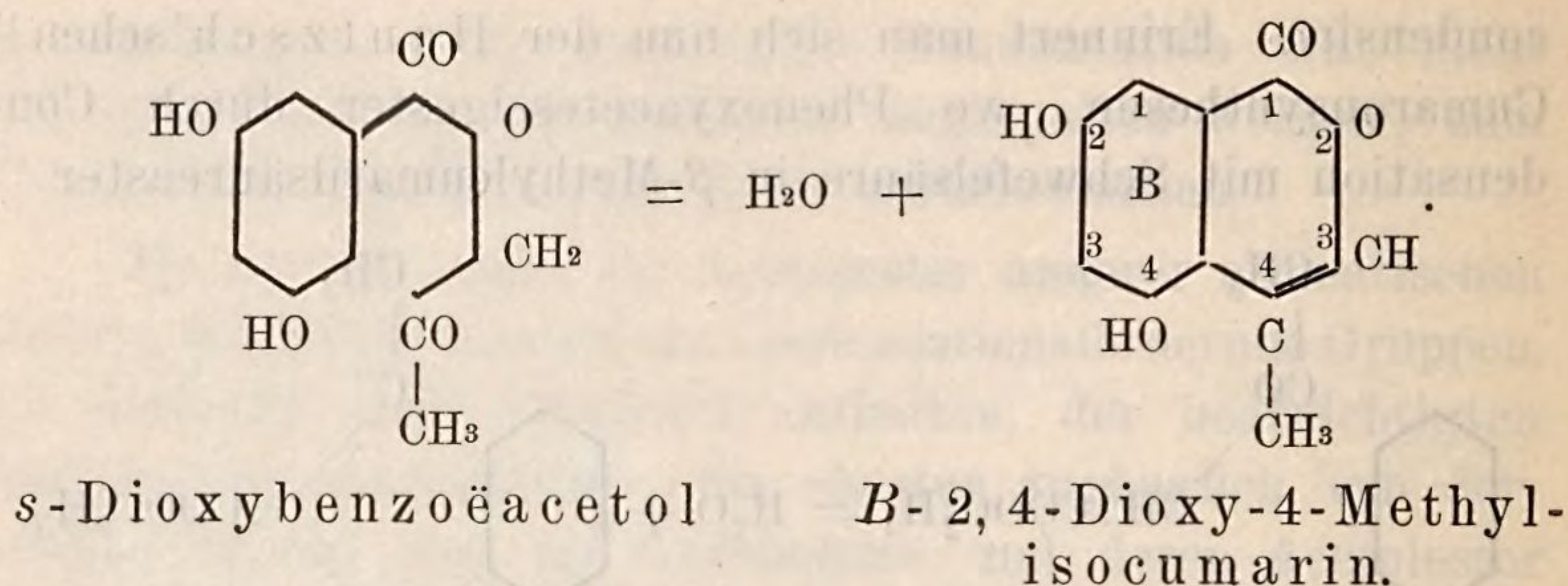


Oxyphenoxyacetessigester hingegen, das Umsetzungsprodukt zwischen Mononatriumresorcin und Chloracetessigester, von selbst und ohne Mitwirkung eines Condensationsmittels in *m*-Oxy- β -methylcumarilsäureester

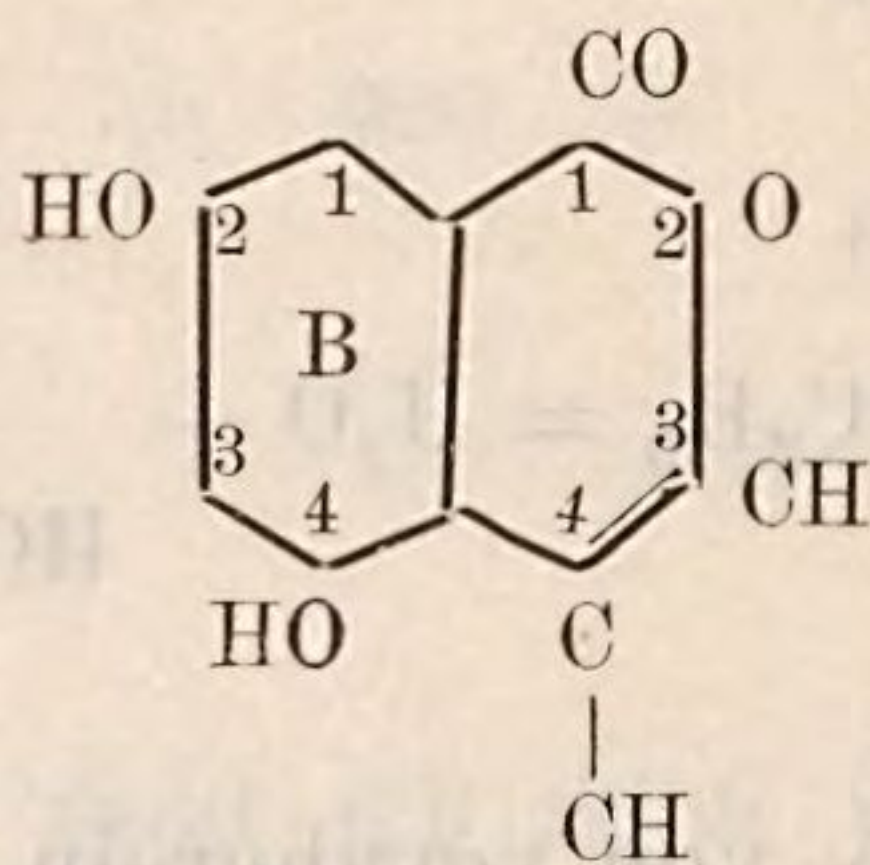


übergeht, so konnte es von vornherein keinem Zweifel unterliegen, dass, nachdem der Acetolester der Gallussäure sich als condensationsfähig und derjenige der *m*-Oxybenzoësäure sich als nicht condensationsfähig erwiesen hatte, der Acetolester der symmetrischen (*s*-) Dioxybenzoësäure condensirbar sein musste, weil die Condensationsstelle bei demselben ebenso wie bei dem Acetolester der Gallussäure und bei dem Oxyphenoxyacetessigester durch zwei condensationsfördernde Gruppen in Ortho- und Parastellung beeinflusst und eher angreifbar ist. *s*-Dioxybenzoëacetol wird ebenso leicht und glatt wie Gallacetol durch Schwefelsäure zu einem Isocumarinderivat condensirt:

1) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2927.



Wie der Acetolester der *s*-Dioxybenzoësäure verhält sich, wie vorauszusehen war, auch der Benzoylcarbinolester derselben Säure, welcher durch Umsetzung zwischen *s*-dioxybenzoësaurem Alkali und Monobromacetophenon erhalten wird; er liefert bei der Condensation ein



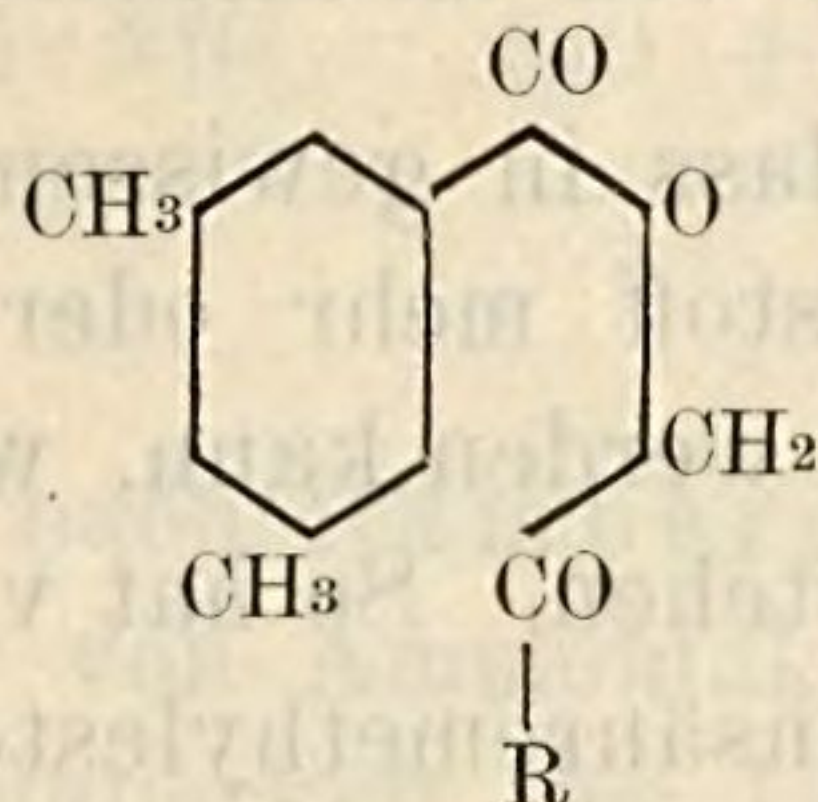
B-2,4-Dioxy-4-Phenylisocumarin.

Wie die Ketonalkoholester der *s*-Dioxybenzoësäure verhalten sich auch diejenigen der methylieren und äthylirten *s*-Dioxybenzoësäure.

Daraus folgt,

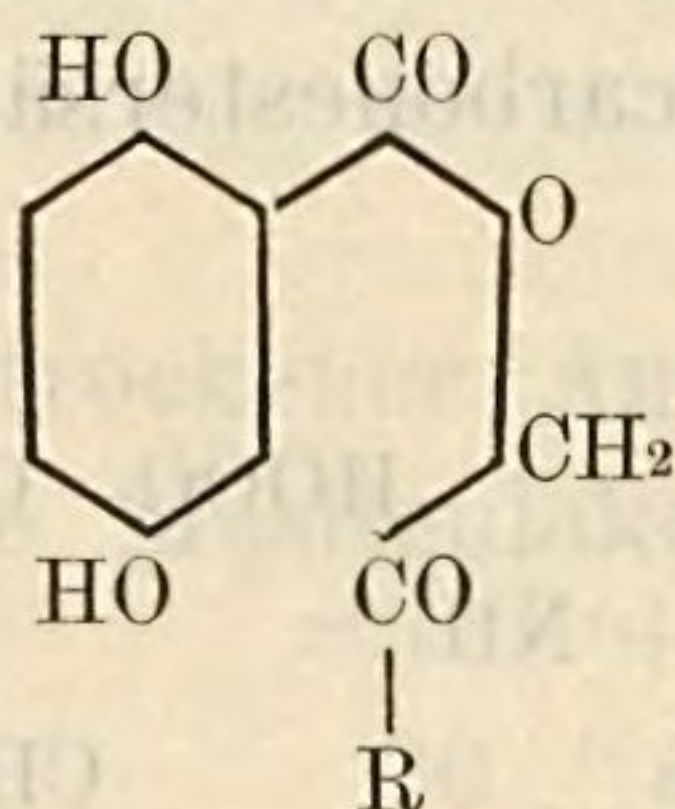
„dass zur Isocumarincondensation die Ketonalkoholester derjenigen Benzoësäuren befähigt sind, welche in den beiden Metastellungen zur Carboxylgruppe, bezw. in Ortho- und Parastellung zur Condensationsstelle, condensationsfördernde Gruppen enthalten.“

Möglicherweise werden auch die Ketonalkoholester der Mesitylensäure



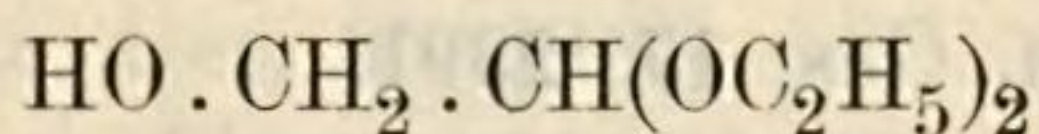
condensierbar sein.

Aus dem Umstande, dass das *m*-Oxybenzoëacetol sich als nicht condensationsfähig erwiesen hat, soll aber noch nicht der Schluss gezogen werden, dass die Ketonalkoholester derjenigen Benzoësäuren, welche nur an einer Meta-stellung zur Carboxylgruppe eine condensationsfördernde Gruppe enthalten, nicht in Isocumarinderivate umgewandelt werden können; es bleibt vorher noch zu prüfen, wie sich die Ketonalkoholester der Hydrochinoncarbonsäure



verhalten werden.

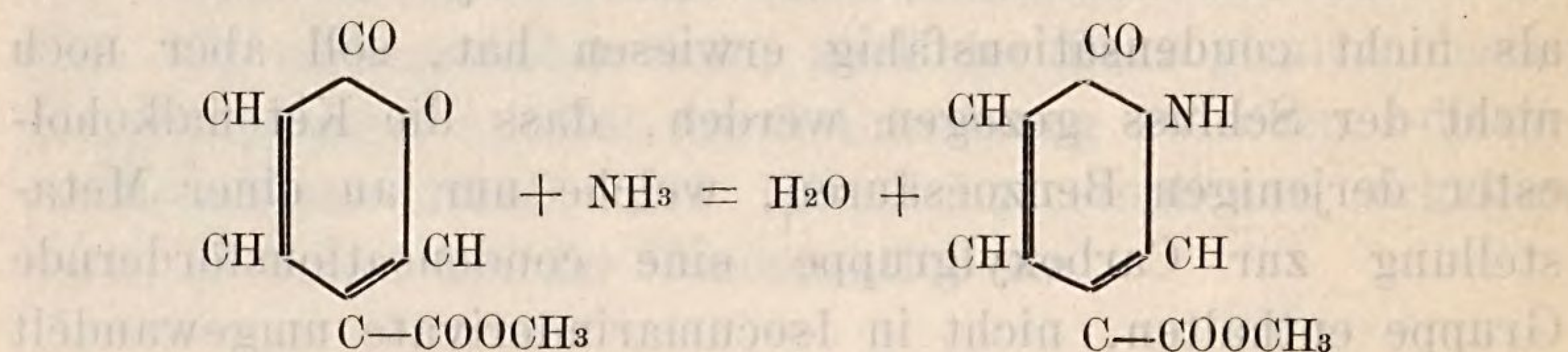
Die Versuche, eine analoge Isocumarinsynthese mit Hülfe von Monochloraldehyd bzw. Monochloracetal zu bewirken, sind daran gescheitert, dass der Monochloraldehyd beim Erhitzen mit den Salzen aromatischer Säuren zerstört wird und dass selbst beim Erhitzen der Silbersalze aromatischer Säuren mit Monochloracetal die betreffenden Ester des Oxyacetals



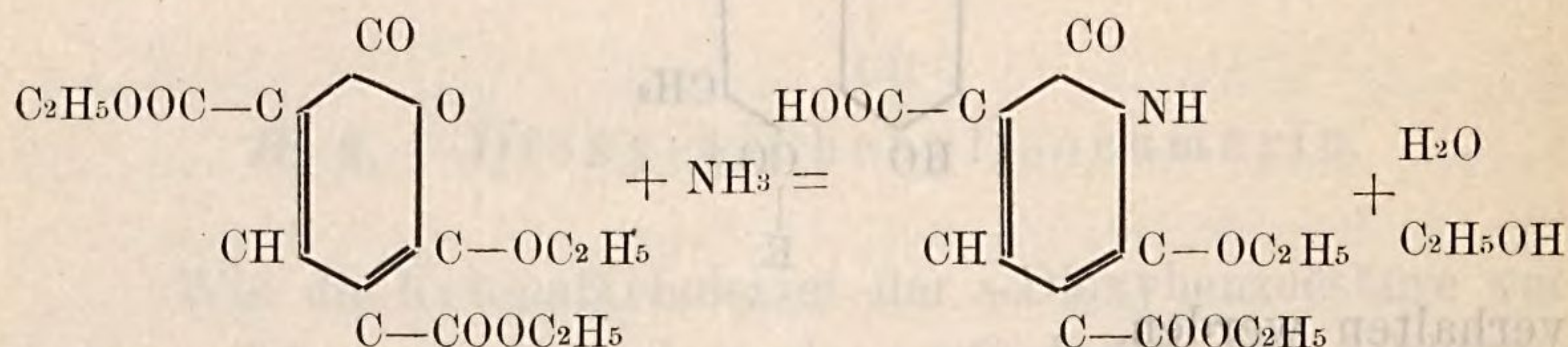
noch nicht haben dargestellt werden können.

II. Synthese von Isochinolinderivaten.

Es ist bekannt, dass in gewissen ungesättigten δ -Laktonen der Laktonsauerstoff mehr oder weniger leicht durch die Imidogruppe ersetzt werden kann, wodurch Pyridin- bzw. Isochinolinderivate entstehen. So hat v. P e c h m a n n ¹⁾ durch Behandlung von Cumalinsäuremethylester mit Ammoniak ohne Anwendung von Wärme und Druck den Ester einer Oxy-nicotinsäure bzw. Pyridoncarbonsäure erhalten



Ebenso leicht giebt der Aethoxypyrrondicarbonsäureester von Guthzeit und Dressel ²⁾ mit Ammoniak ein Pyridinderivat, die Aethoxyl- α -pyridondicarbonestersäure

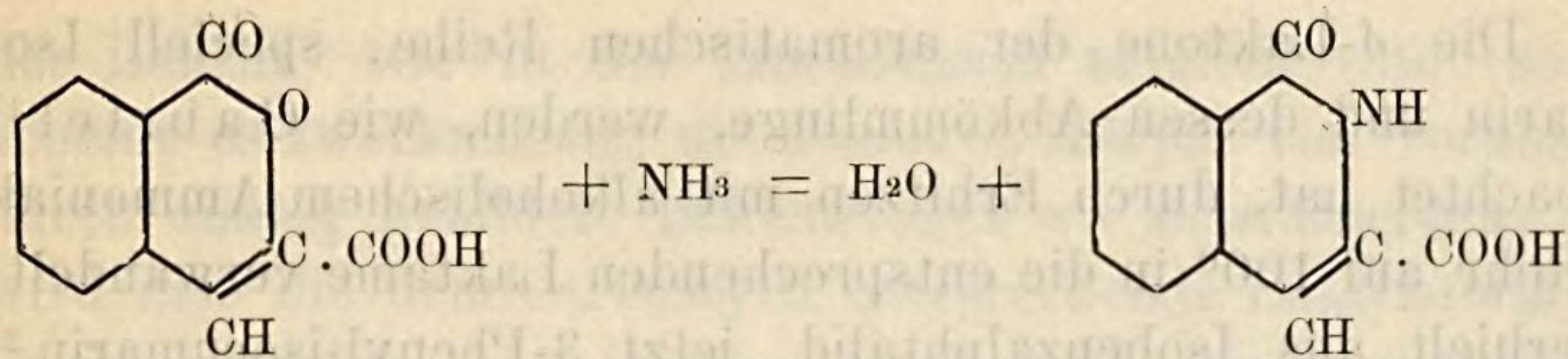


Auch in der aromatischen Reihe sind solche ungesättigten δ -Laktone in die entsprechenden δ -Laktame verwandelt worden. So konnte Zincke ³⁾ die Isocumarincarbonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° in Iso-carbostyrlcarbonsäure

1) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2391.

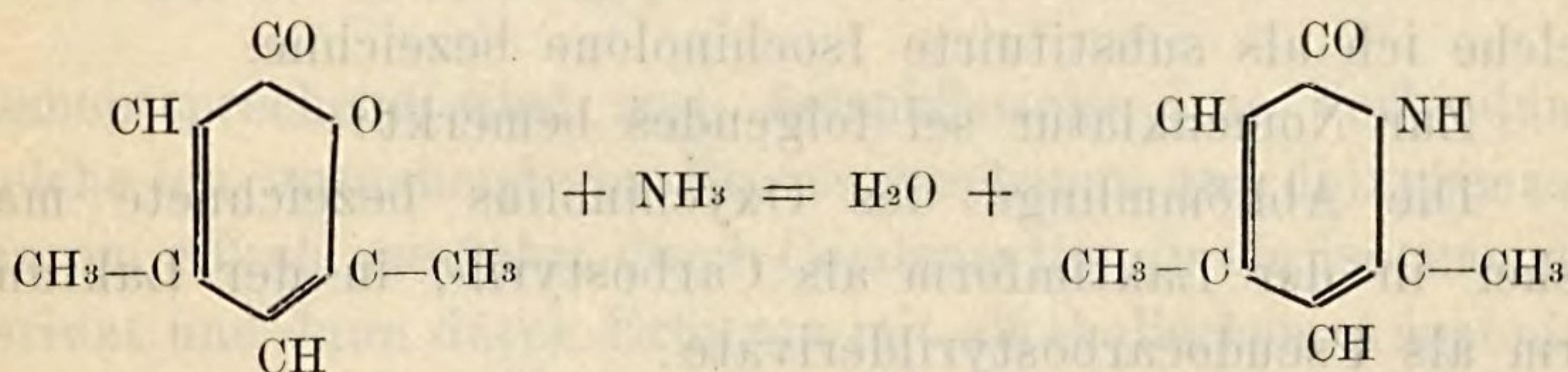
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 262, 99.

3) Ber. d. d. chem Ges, 25, 1496.

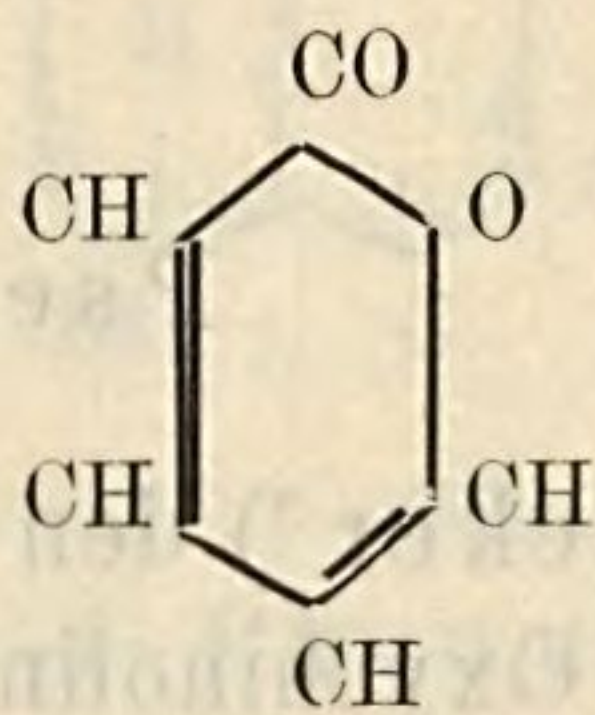


verwandeln, während nach Bamberger und Kitschelt¹⁾ schon die Einwirkung von Ammoniak in der Kälte genügt.

Die leichte Ersetzbarkeit des Laktonsauerstoffes durch Imid ist allem Anschein nach bedingt durch die Anwesenheit saurer Gruppen, wie Carboxyl bzw. dessen Aether; denn sind solche Gruppen nicht vorhanden, dann findet die Umwandlung der δ -Laktone in δ -Laktame viel schwieriger statt. So gelingt nach Anschütz, Bendix und Kerp²⁾ die Umwandlung von Mesitenlaktone in *ps*-Lutidostyryl



erst dann, wenn ein trockener Ammoniakstrom durch das auf 150—160° erhitzte Mesitenlaktone geleitet wird. Das Cumalin



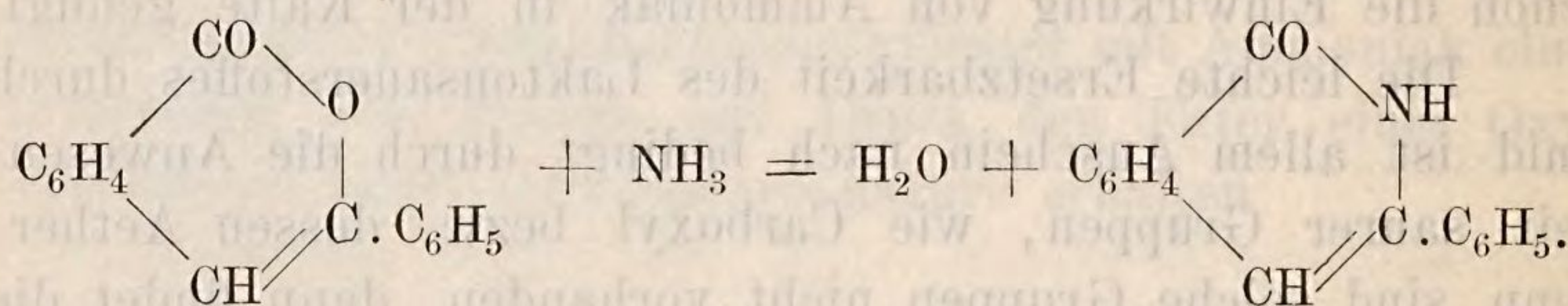
scheint sich nach den bisherigen Mittheilungen von v. Pechmann³⁾ dem Ammoniak gegenüber ganz indifferent zu verhalten.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1138.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 259, 169.

3) " " " " 264, 308.

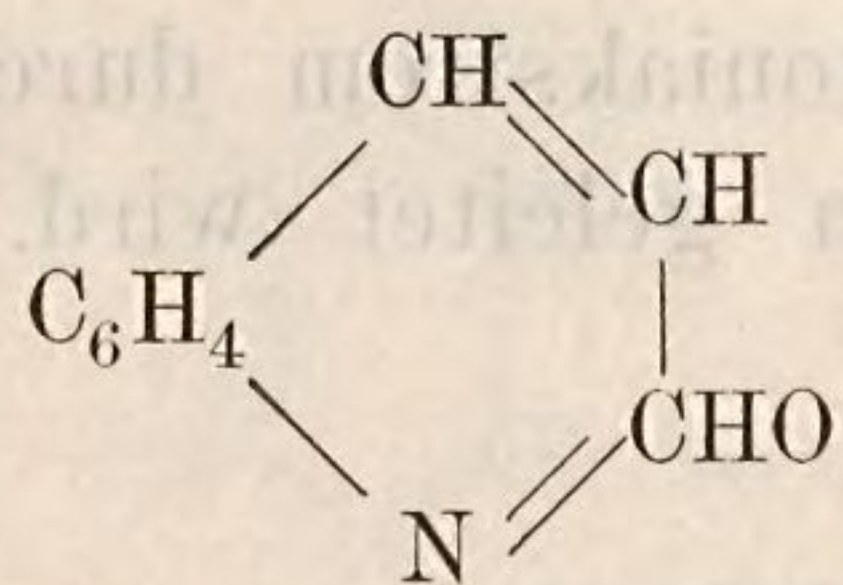
Die δ -Laktone der aromatischen Reihe, speciell Isocumarin und dessen Abkömmlinge, werden, wie Gabriel¹⁾ beobachtet hat, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° in die entsprechenden Laktame verwandelt; er erhielt aus Isobenzalptalid, jetzt 3-Phenyl-isocumarin²⁾ genannt, das Isobenzalptalimidin, jetzt 3-Phenyl-isocarbostryl:



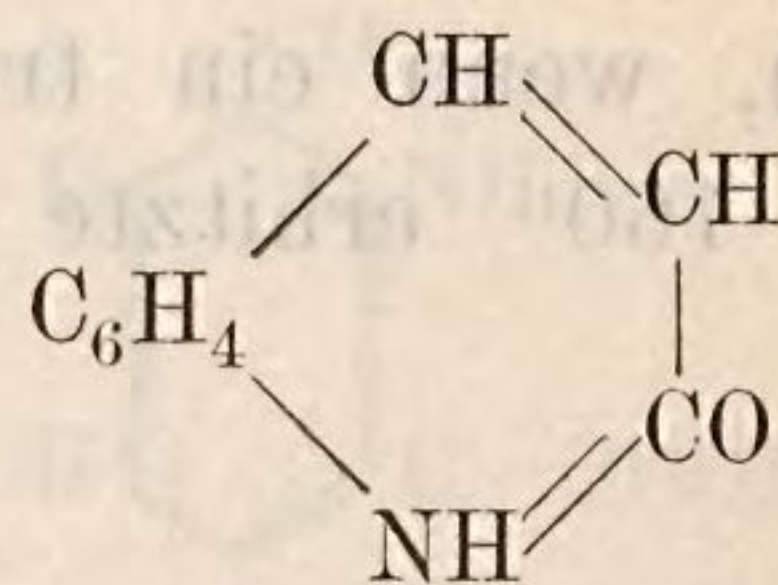
In analoger Weise werden nun auch die von mir neu dargestellten Isocumarinabkömmlinge durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in stickstoffhaltige Produkte verwandelt, welche ich als substituirte Isochinolone bezeichne.

Zur Nomenklatur sei folgendes bemerkt:

Die Abkömmlinge des Oxychinolins bezeichnete man bisher in der Laktimform als Carbostryl-, in der Laktamform als Pseudocarbostryilderivate:



Carbostryl.



Pseudocarbostryl.

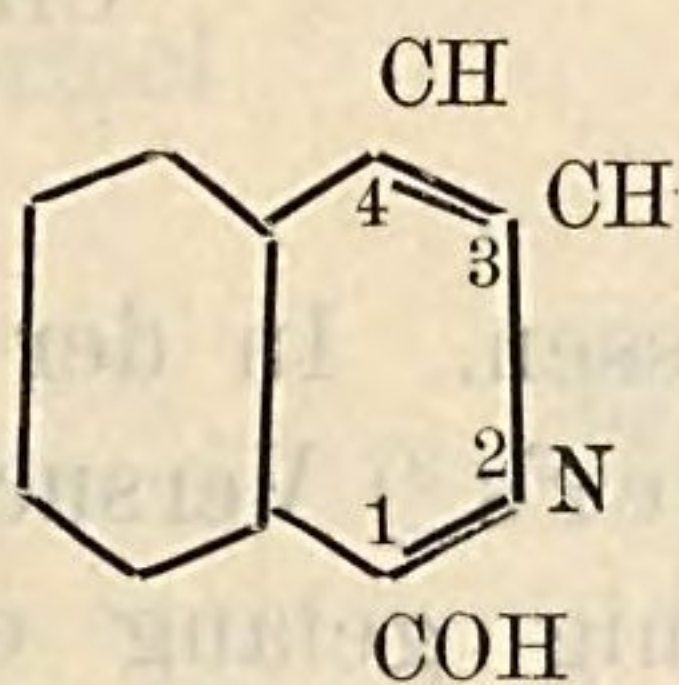
Vor Kurzem hat Decker³⁾ den durchaus zweckmässigen Vorschlag gemacht, das Oxychinolin in der Laktamform mit dem Namen Chinolon zu belegen. Da nun von dem dem Oxychinolin entsprechenden Körper der Isochinolonreihe, wie Gabriel bereits nachgewiesen hat, Abkömmlinge sowohl in

1) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2449.

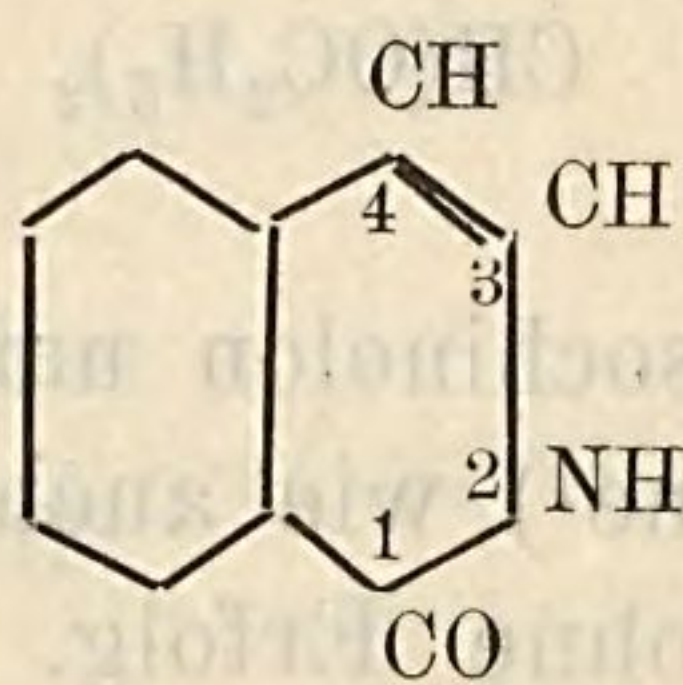
2) " " " " 25, 3564 Anm.

3) Journ. f. pr. Chem. N. F. 45, 161.

der Laktim- wie in der Laktamform möglich sind, so erscheint es zweckmässig, die isomeren Körper von vornherein durch analog gebildete Benennungen zu unterscheiden; man wird also die dem Carbostyryl entsprechende Laktimform der Isochinolinreihe als 1-Oxyisochinolin oder Isocarbostyryl und die dem Chinolon entsprechende Laktamform der Isochinolinreihe als Isochinolon bezeichnen:

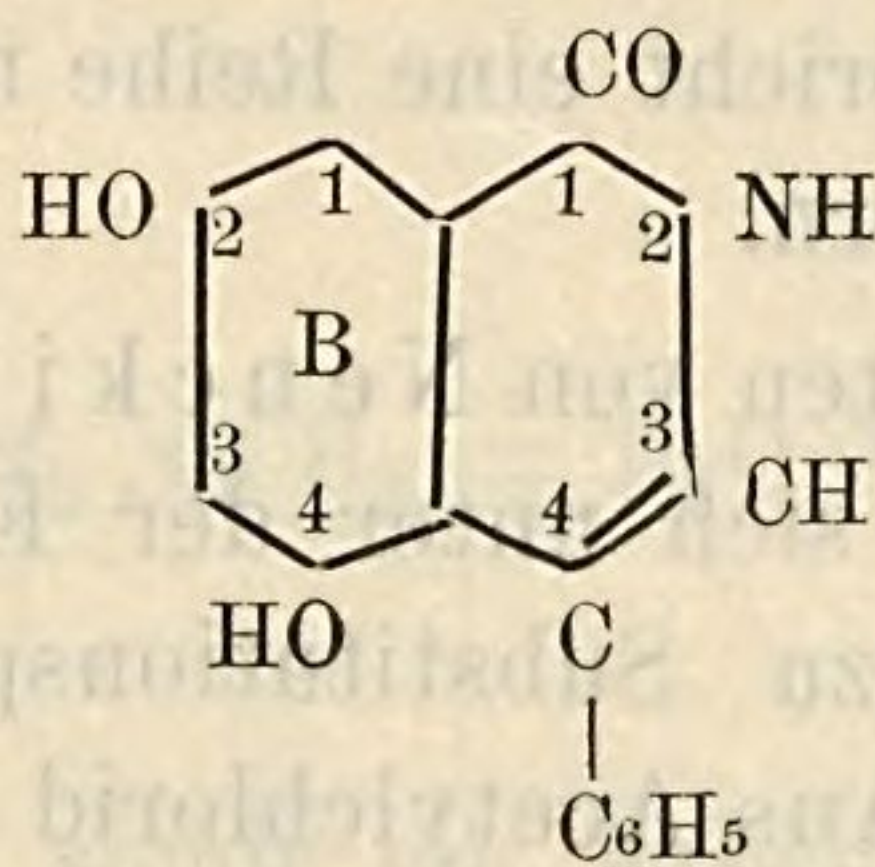


1-Oxyisochinolin
oder Isocarbostyryl.



Isochinolon.

Dementsprechend wird man beispielsweise jene Verbindung, welche ich, ausgehend von Bromacetophenon und dioxybenzoesaurem Alkali, zunächst durch Condensation in ein Isocumarinderivat und dann durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in ein Isochinolinderivat umgewandelt habe, bezeichnen als



B-2, 4-Dioxy-4-Phenylisochinolon,

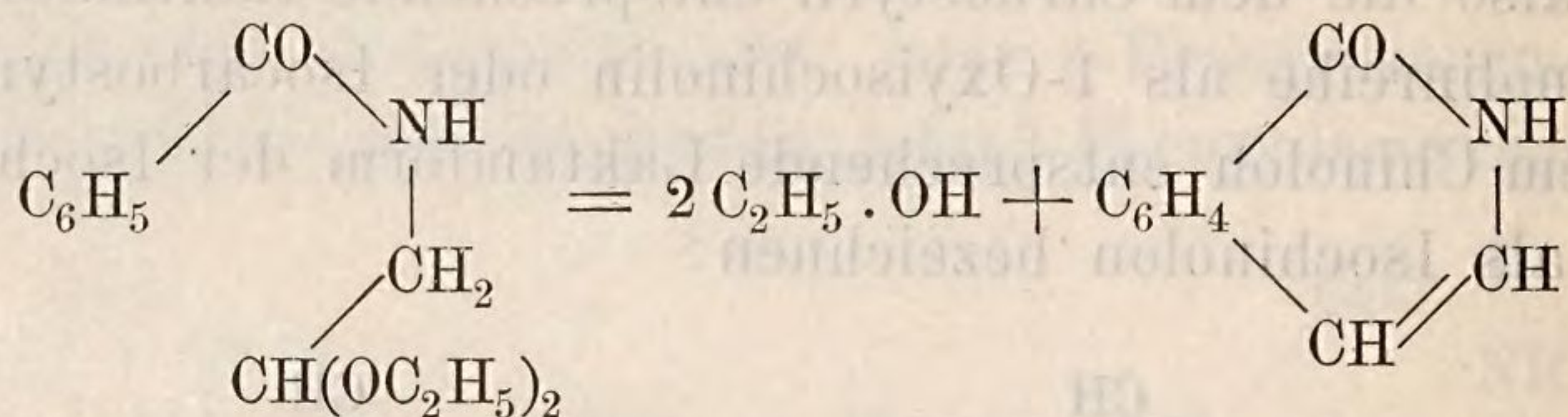
wobei ich aus den von Gabriel¹⁾ geltend gemachten Gründen die Laktamformel der Laktimformel vorziehe.

Nachdem sich der Acetolester der Benzoësäure als nicht condensationsfähig erwiesen hatte, war es wahrscheinlich,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3474.

„ „ „ „ „ 19, 830.

dass auch das Benzoylamidoacetal, welches sich leicht aus Amidoacetal nach der B a u m a n n'schen Benzoylirungsmethode darstellen lässt, sich nicht im Sinne der Gleichung



würde in Isochinolon umwandeln lassen. In der That waren sowohl meine¹⁾ wie auch E. Fischer's²⁾ Versuche in dieser Richtung ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang es mir, das Condensationsprodukt aus Benzaldehyd und Amidoacetal zu Isochinolin zu condensiren. Wenn trotzdem C. P o m e r a n z³⁾ angiebt, auf diesem Wege Isochinolin erhalten zu haben, so bleibt mir das unerklärlich. Voraussichtlich wird auch hier die Condensation dann gelingen, wenn die Condensationsstelle des Benzoylrestes durch das Vorhandensein gewisser Gruppen leichter angreifbar gemacht ist.

Die vorher skizzierte Synthese von Substitutionsprodukten des Isochinolins verspricht eine Reihe neuer und interessanter Abkömmlinge zu liefern.

Durch die Arbeiten von N e n c k i und S i e b e r⁴⁾ ist bekannt, dass Eisessig sich unter der Einwirkung von Chlorzink mit Phenolen zu Substitutionsprodukten des Acetophenons vereinigt. Aus Acetylchlorid und Phenoläthern entstehen, wie G a t t e r m a n n⁵⁾ gefunden hat, mit Hülfe von Aluminiumchlorid alkyloxylierte Acetophenone. Voraussicht-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 421.

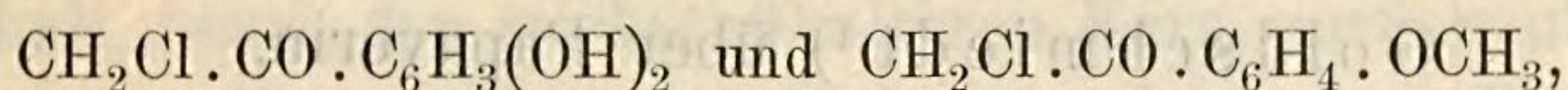
2) „ „ „ „ 26, 764.

3) Monatshefte f. Chem. 14, 116.

4) Journal f. pr. Chem. N. F. 23, 147 u. 540.

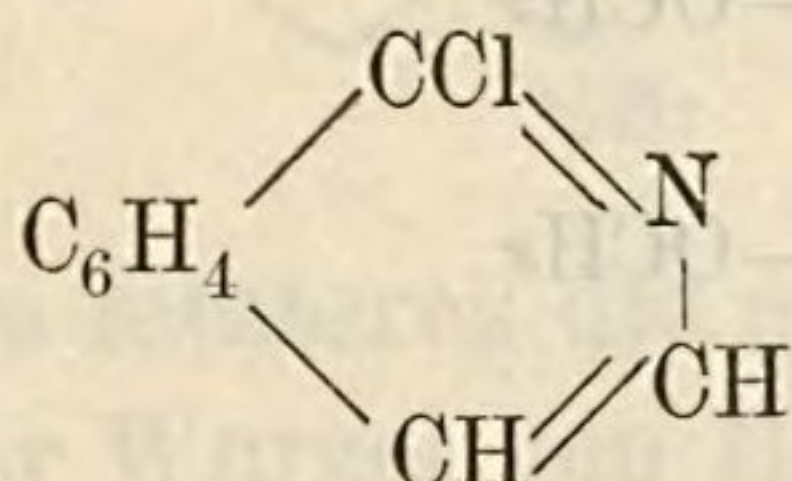
5) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1199.

lich werden Chloressigsäure und Chloracetylchlorid die entsprechenden Derivate des Chloracetophenons liefern, z. B.



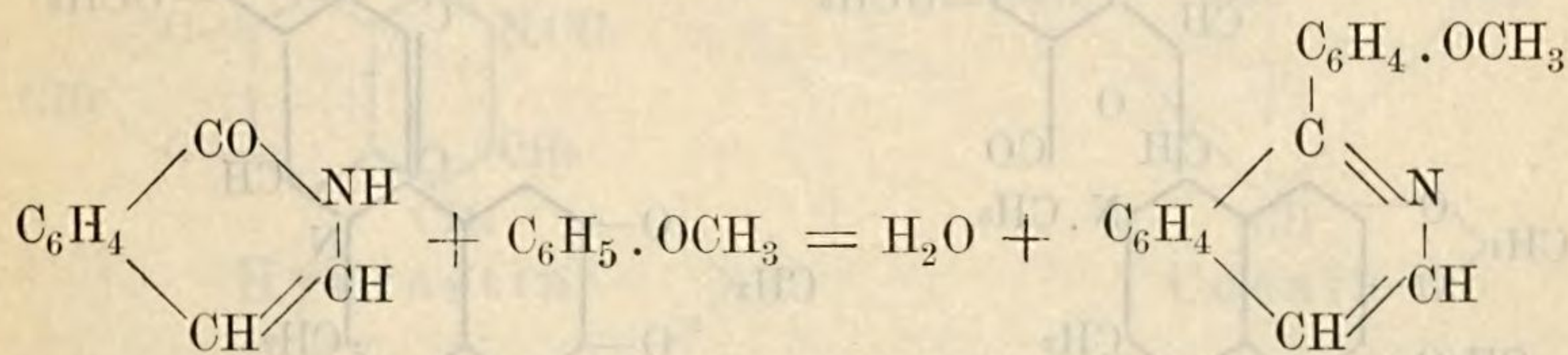
mit Hülfe deren sich im Phenylkern substituirte 4-Phenylisocumarine und -isochinolone werden darstellen lassen.

Die Isochinolone geben, wie Gabriel¹⁾ gefunden hat, beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid 1-Chlorisochinolone von der Formel



welche durch geeignete Reduktionsmittel in Derivate des Isochinolins und schliesslich des Tetrahydroisochinolins verwandelt werden können.

Andererseits werden die Isochinolone sich unter der Einwirkung von Phosphoroxychlorid wahrscheinlich mit reaktionsfähigen Körpern der aromatischen Reihe, z. B. mit Phenoläthern, condensiren lassen im Sinne der Gleichung:



Es eröffnet sich somit ein Arbeitsgebiet von bedeutendem Umfange, welches deshalb von vornherein ein Interesse beansprucht, weil wir wissen, dass alkyloxylierte Derivate des Isochinolins und des Tetrahydroisochinolins in beträchtlicher Anzahl von verschiedenen Pflanzen producirt werden. Man neigte früher, als es gelungen war aus den Chinaalkaloiden Chinolin abzuspalten, der Ansicht zu, dass das

1) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3473.

Chinolin die Muttersubstanz sehr vieler Alkaloide sei. Aber nach den Untersuchungen von

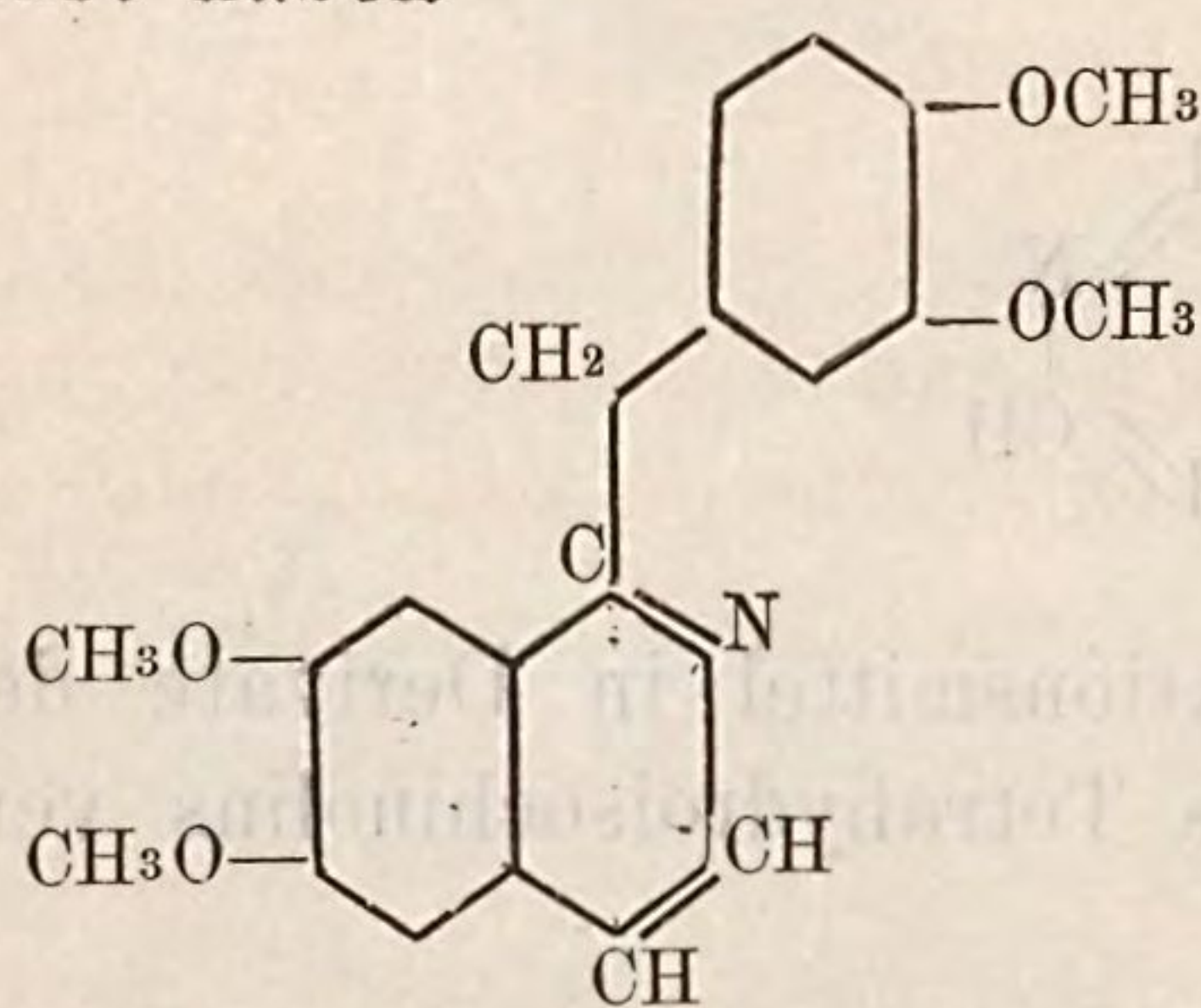
Goldschmiedt¹⁾ über Papaverin,

Roser²⁾ über Narcotin,

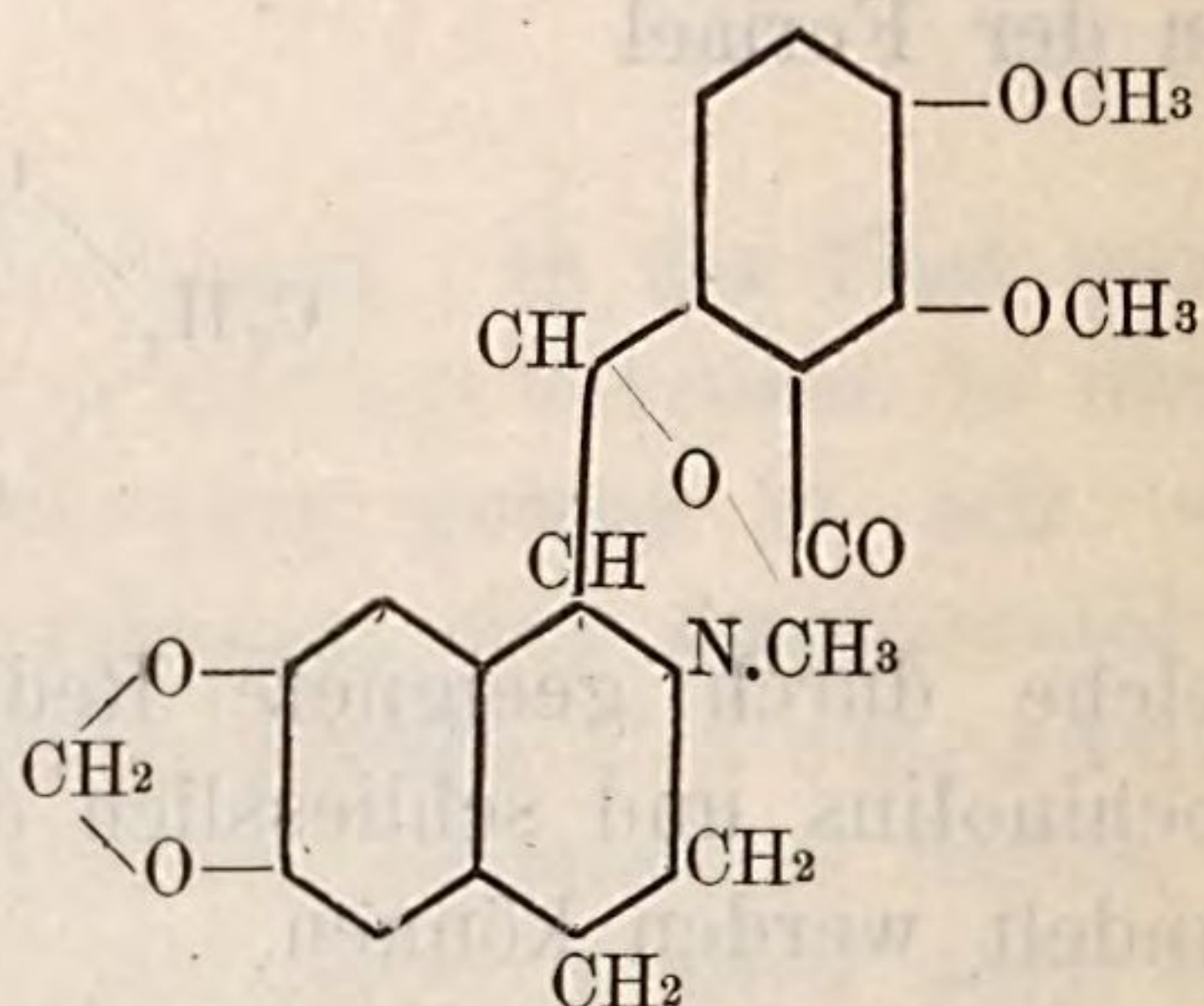
Freund³⁾ über Hydrastin,

Perkin⁴⁾ über Berberin,

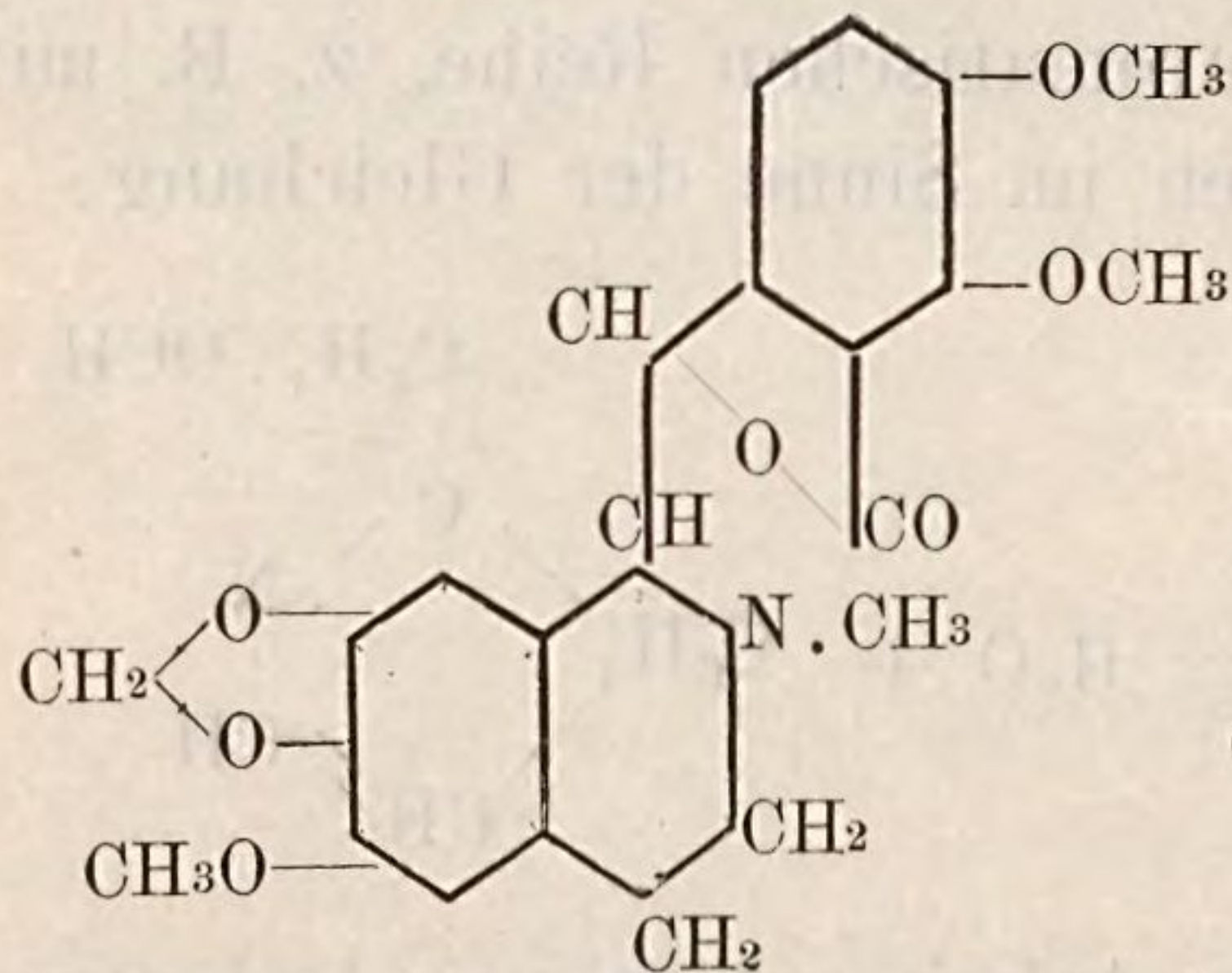
welche zur Aufstellung folgender Constitutionsformeln geführt haben



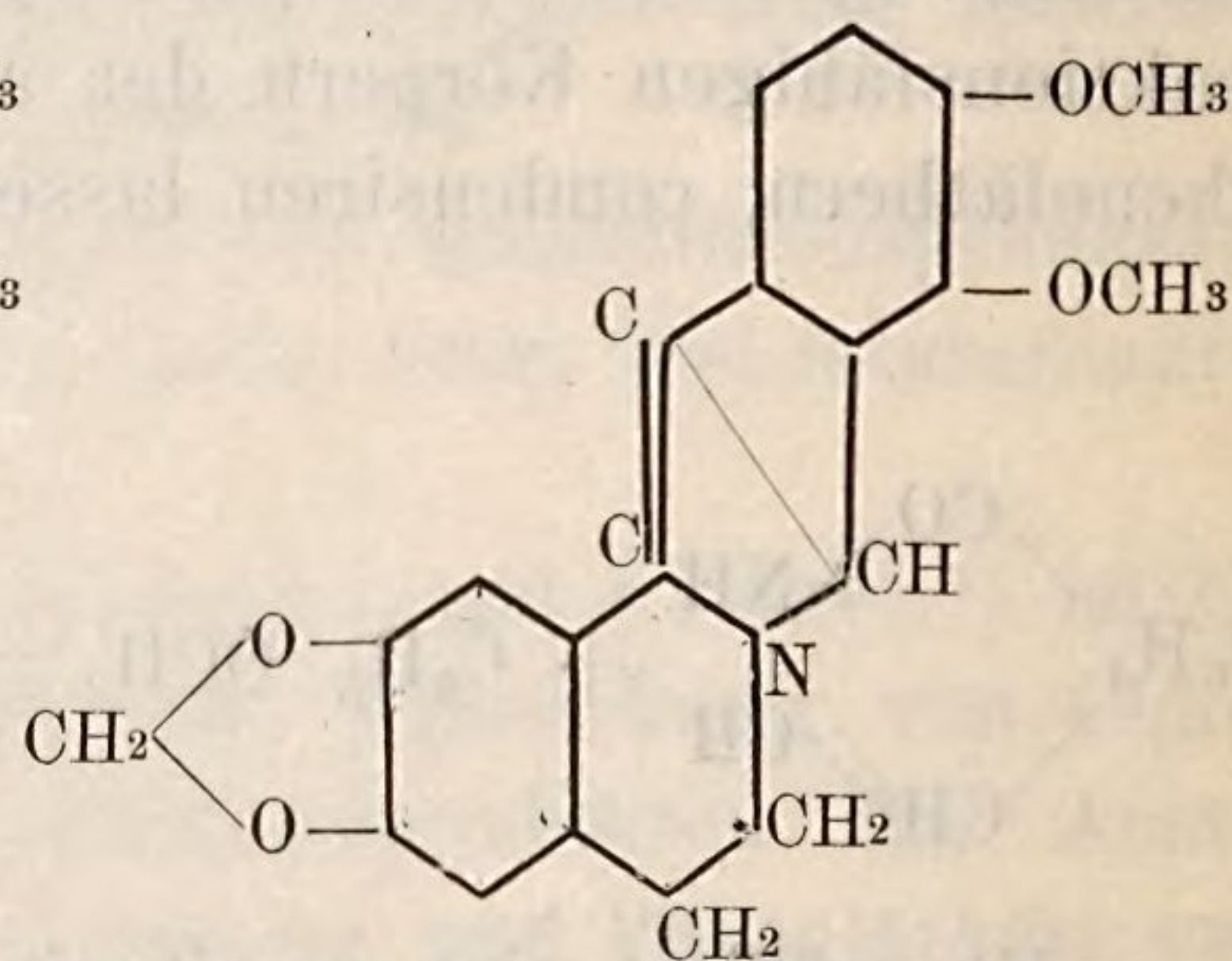
Papaverin.



Hydrastin.



Narcotin



Berberin

darf man vermuthen, dass die Zahl der Abkömmlinge des Isochinolins im Pflanzenreich bei weitem grösser ist als die des Chinolins.

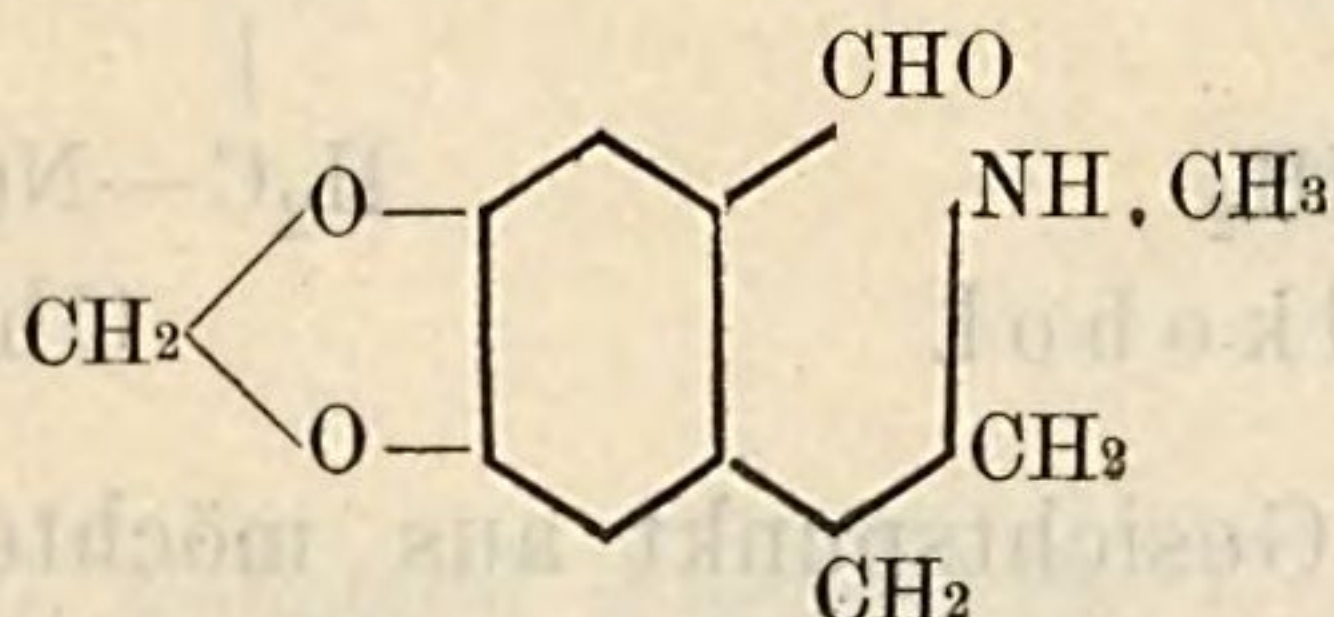
1) Monatshefte f. Chem. 6, 667.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 254, 357.

3) " " " " " 271, 345.

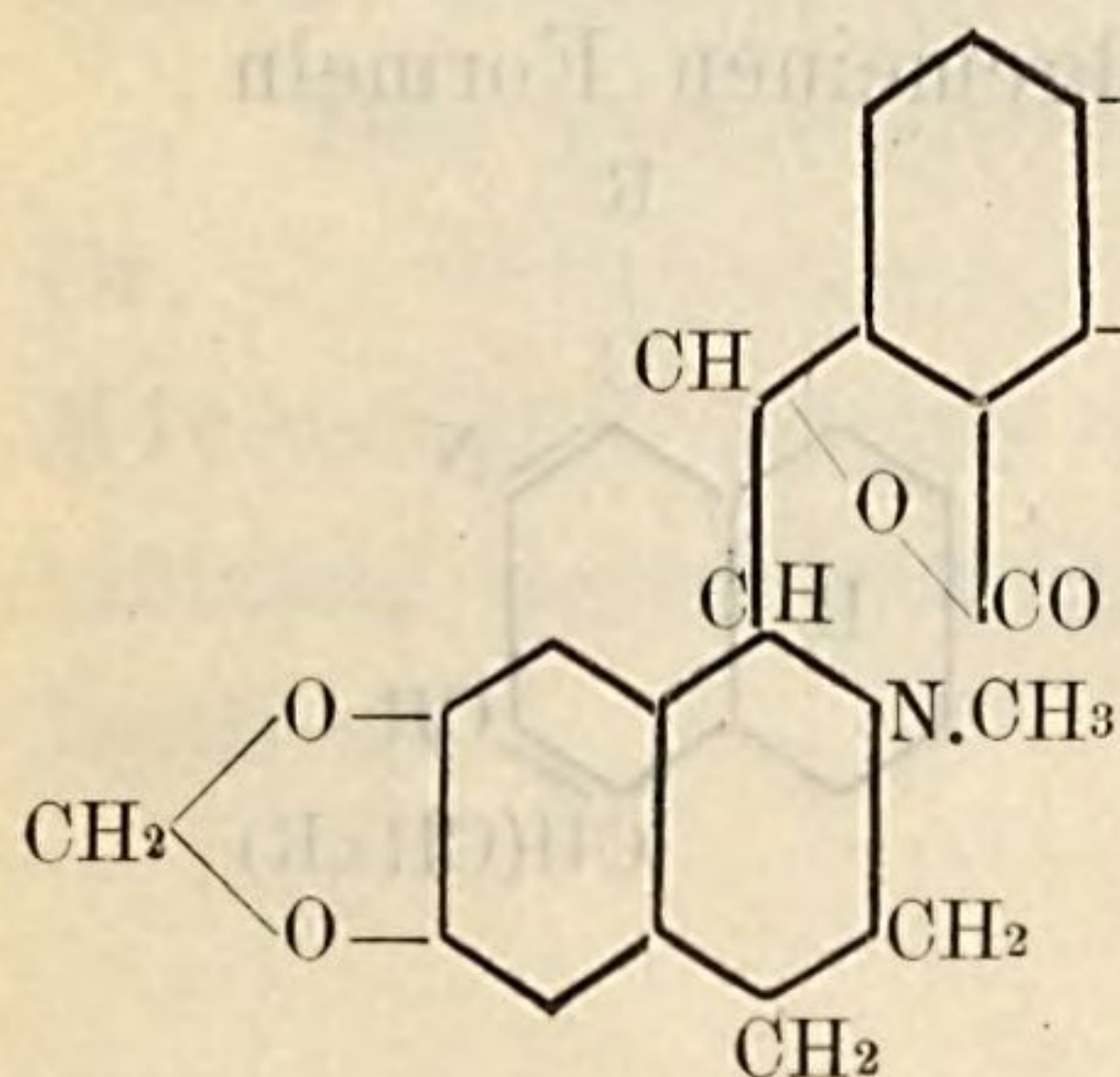
4) Journ. Chem. Soc. 1890, 1004.

Es liegt ausserordentlich nahe die physiologische Wirkung der natürlichen Alkaloide mehr oder weniger auf den Stickstoffgehalt, bezw. den stickstoffhaltigen Kern, zurückzuführen; so ist auch Freund ¹⁾ der Meinung, dass das Hydrastin im Organismus in Hydrastinin

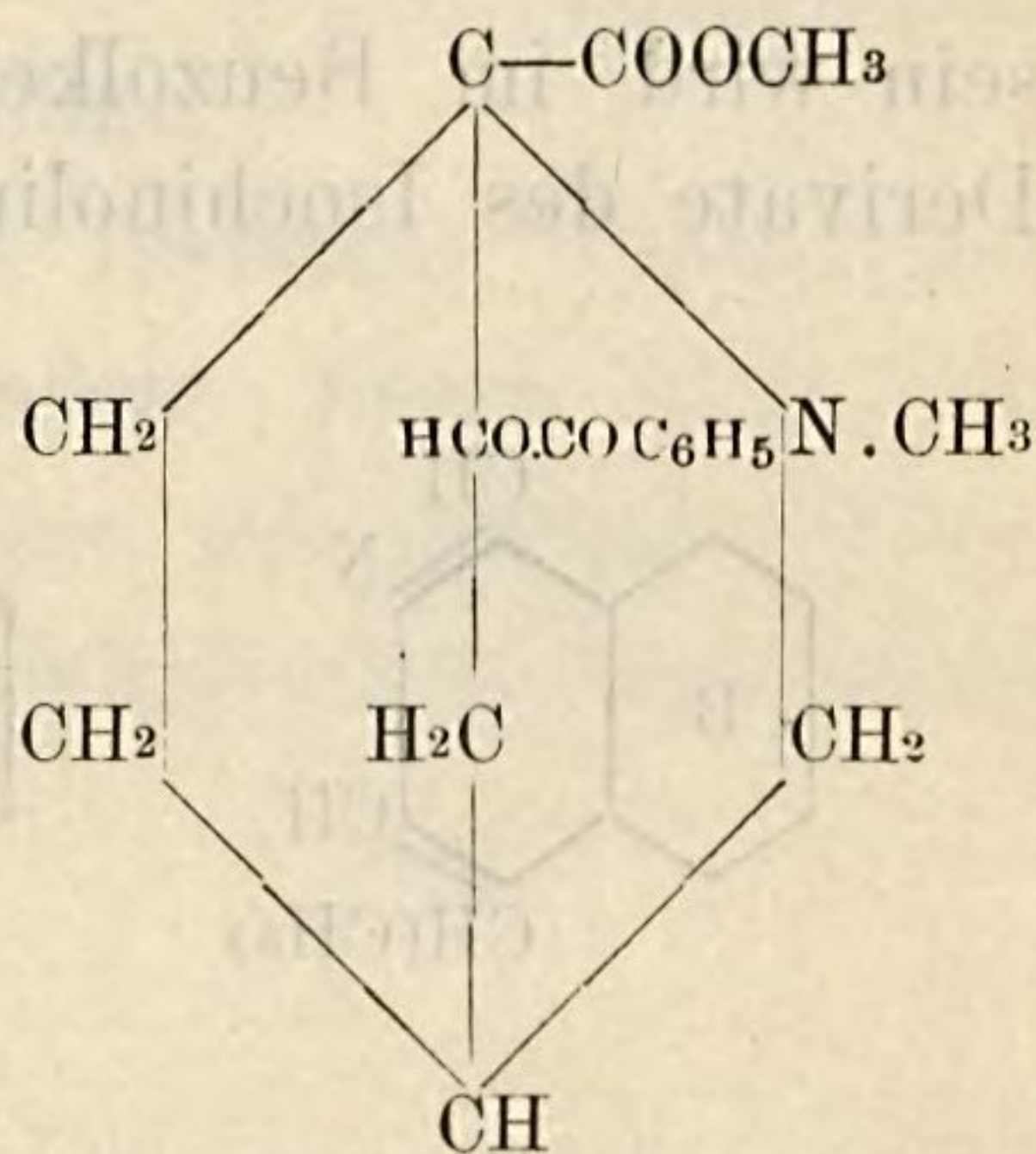


gespalten wird und dass letzteres die eigentlich wirksame Substanz des Extraktes der Wurzel von Hydrastis Canadensis sei.

Vergleicht man jedoch die chemische Formel des Hydrastins mit der des Cocaïns ²⁾

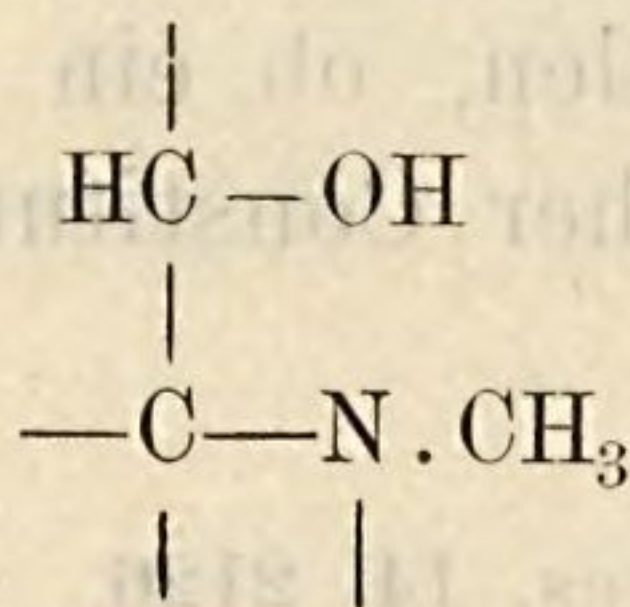


Hydrastin



Cocaïn

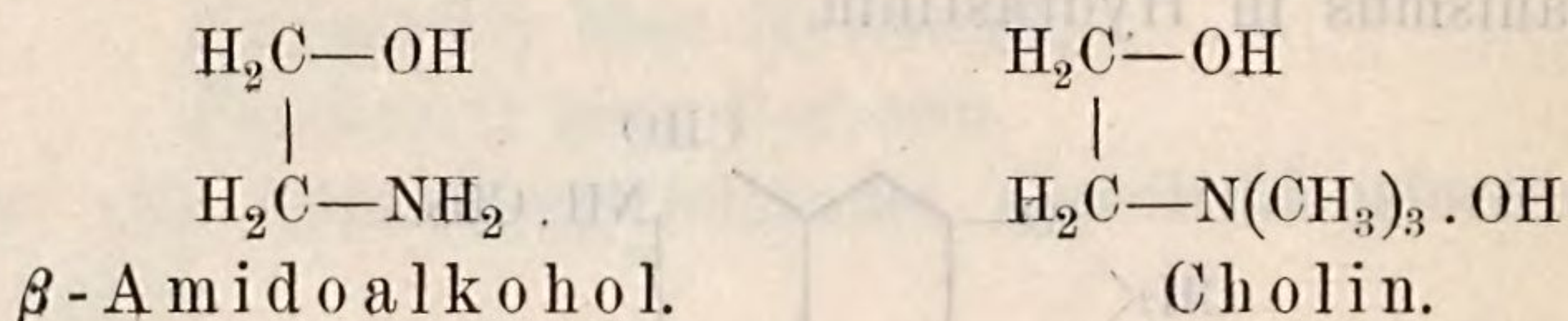
so findet man, dass man die beiden Alkaloide als Derivate derselben Grundsubstanz



1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 271, 368.

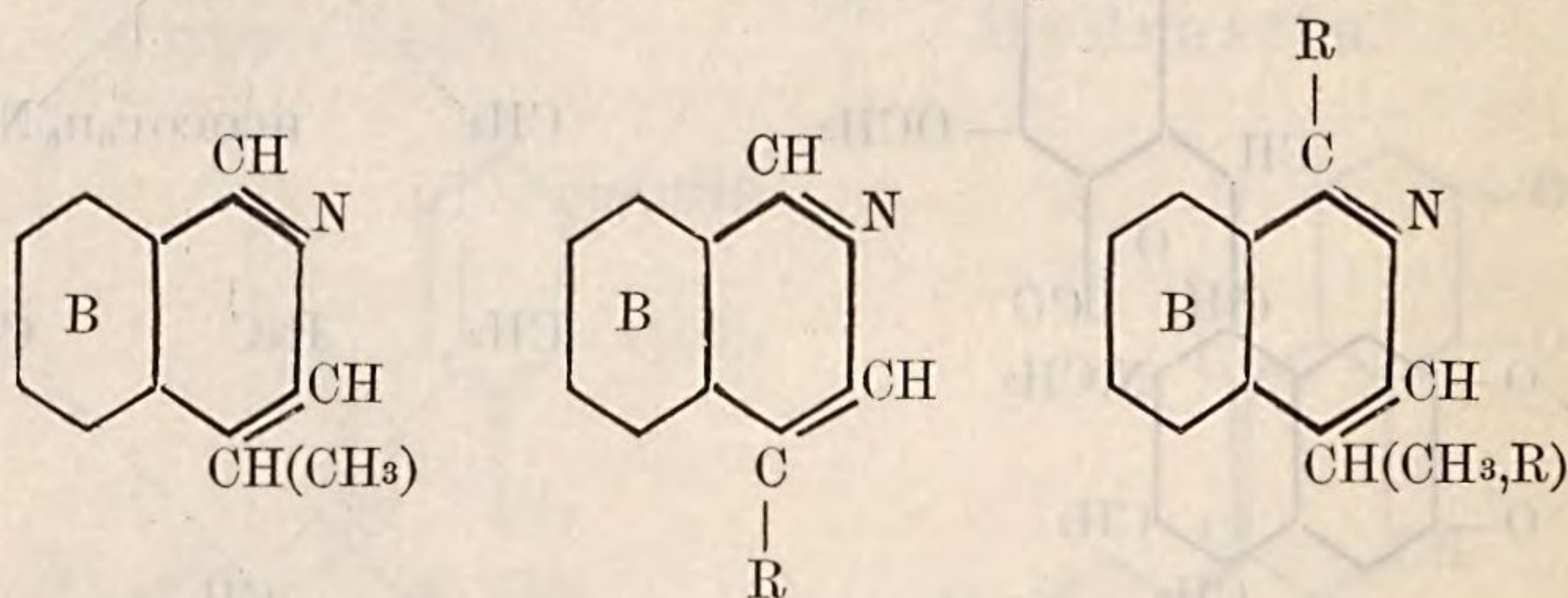
2) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 333.

betrachten kann; sie sind aromatische Säureester — Alkeine nach Ladenburg's¹⁾ Bezeichnung — dieser Substanz, welche ein substituierter β -Amidoalkohol ist, von dem sich bekanntlich auch das physiologisch so wichtige Cholin ableitet:



Von diesem Gesichtspunkt aus möchte ich es für verfrüht erklären die physiologische Wirkung des Hydrastins speziell auf jene Gruppierung zurückzuführen, welche auch im Hydrastinin enthalten ist.

Nach den bisher erhaltenen Resultaten der Synthese von Isochinolinderivaten darf man hoffen, dass es möglich sein wird im Benzolkern B hydroxylierte und alkyloxylierte Derivate des Isochinolins von den allgemeinen Formeln



wo R — Mono-, Di- und Trioxyphenylreste bzw. deren Alkyläther bedeutet, sowie deren Tetrahydroprodukte darzustellen.

Es eröffnet sich damit auch die Aussicht durch das Studium der physiologischen Wirkung dieser synthetischen Verbindungen festzustellen, ob ein und welcher Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung besteht.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2126.

Vorstehende Arbeiten wurden im I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig im S.-S. 1888 begonnen, im chemischen Institut der Universität Rostock während der Jahre 1890—92 fortgesetzt und, soweit sie die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton, sowie die Condensationen mittelst Dichloracetal betreffen, beendigt.

Den Dirigenten der genannten Institute, Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus und insbesondere Herrn Prof. Dr. Michaëlis, welche meinen Arbeiten die grösste Unterstützung angedeihen liessen, statue ich hiermit meinen besten Dank ab.

Vorstehende Arbeiten wurden im I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig im S. 1888 begonnen, im chemischen Institut der Universität Rostock während der Jahre 1890—92 fortgesetzt und soweit sie die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton, sowie die Condensationen mittelst Dichlormethyl betreffen, beendigt.

Den Hingegen der genannten Institute, Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus und insbesondere Herrn Prof. Dr. Michaelis, welche neben Arbeiten die grösste Unterstützung angegeben haben, stelle ich hiermit meinen besten Dank ab.

Fritsch, Paul,

Ueber die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton und über Synthesen
mittelst halogenisirter Acetale und Ketone

Marburg 1893

Diss.chem. 20-80

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586737-6